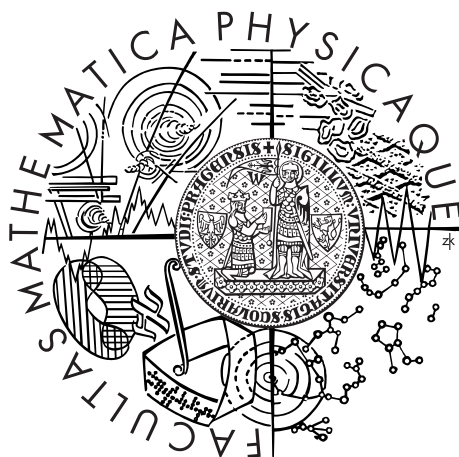


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Filip Rozbořil

## Studium mobility atomů kovů na povrchu Si(100) pomocí STM

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivan Ošťádal, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu, Ivanu Ošťádalovi, bez jehož pomoci, rad a nápadů by tato práce nemohla vzniknout. Zejména díky jeho úsilí při vývoji chladičho systému se podařilo uvést do provozu VT STM aparaturu, při čemž jsem získal řadu cenných zkušeností. Děkuji mu také za trpělivost při revizi práce a za poskytnuté materiály: fotky a obrázky mikroskopu.

Poděkování patří také Michaelu Kučerovi, který mi pomohl s měřeními na STM při pokojové teplotě a se kterým jsem často konzultoval detaily KMC simulací.

Děkuji rovněž Pavlu Sobotíkovi, Petru Zimmermannovi a Pavlu Kocánovi za asistenci a rady při obsluze STM.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 1. srpna 2012

Název práce: Studium mobility atomů kovů na povrchu Si(100) pomocí STM

Autor: Filip Rozbořil

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ivan Ošťádal CSc.

Abstrakt: Práce se zabývá studiem difúze kovů III. a IV. skupiny na povrchu Si(100). Jsou popsány tři různé metody, jak je možné určit hodnoty difúzních bariér a diskutovány neshody v publikovaných výsledcích. Růst hliníku na Si(100) je studován pomocí STM za pokojové teploty, kdy je pozorována monomodální škálovaná ostrůvková distribuční funkce. Je popsán model Kinetic Monte Carlo simulace, který je následně použit pro fitování vazebných energií a difúzních bariér pro systém Al/Si(100). Nejlepší shoda s experimentem je zjištěna pro anizotropní difúzi s bariérou 0,60 eV ve směru kolmém na Si dimerové řádky a 0,80 eV ve směru rovnoběžném. Jsou popsány úpravy chladičího systému potřebného pro přímé pozorování difúze kovů na Si(100) pomocí STM a je proveden první nízkoteplotní experiment.

Klíčová slova: Si(100), STM, povrchová difúze, Kinetic Monte Carlo

Title: STM study of metal adatom mobility on Si(100) surface

Author: Filip Rozbořil

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. RNDr. Ivan Ošťádal CSc.

Abstract: Surface diffusion of group III and IV metals on Si(100) is studied. Three methods for obtaining diffusion barriers are presented and discrepancies in published results are discussed. Room temperature growth of Al on Si(100) is studied using STM, observing a monomodal scaled island size distribution function. A Kinetic Monte Carlo simulation model is employed to obtain bonding energies and diffusion barriers for Al/Si(100). The best agreement between the measured and simulated characteristics is found for strongly anisotropic diffusion with barriers 0.60 eV in the direction orthogonal to the Si dimer rows and 0.80 eV in the parallel direction. Modifications of the cooling system required for observing metal adatom diffusion on Si(100) using STM are described and the first low-temperature experiment is carried out.

Keywords: Si(100), STM, surface diffusion, Kinetic Monte Carlo

# Obsah

Úvod	3
<b>1 Skenovací tunelová mikroskopie</b>	<b>6</b>
1.1 Princip činnosti . . . . .	6
1.2 Konstrukce mikroskopu . . . . .	6
1.3 Interpretace snímků . . . . .	8
1.4 Skenovací tunelová spektroskopie . . . . .	9
1.5 Interakce hrotu s povrchem . . . . .	10
<b>2 Povrch křemíku (100)</b>	<b>11</b>
2.1 Rekonstrukce povrchu . . . . .	11
2.1.1 Rekonstrukce $2\times 1$ . . . . .	11
2.1.2 Rekonstrukce $p(2\times 2)$ a $c(4\times 2)$ . . . . .	12
2.2 Defekty . . . . .	13
<b>3 Atomární procesy na povrchu</b>	<b>15</b>
3.1 Adsorpce . . . . .	15
3.2 Povrchová difúze . . . . .	16
3.3 Růst tenké vrstvy . . . . .	17
3.3.1 Módy růstu . . . . .	17
3.3.2 Hustota ostrůvků . . . . .	17
3.3.3 Ostrůvková distribuční funkce . . . . .	18
<b>4 Kovy na Si(100)</b>	<b>19</b>
4.1 Adsorpční pozice . . . . .	19
4.2 Kovové řetězce . . . . .	20
4.2.1 Hliník na Si(100) . . . . .	20
4.3 Smíšené dimery . . . . .	21
<b>5 Metody určení difúzních bariér</b>	<b>22</b>
5.1 Density Functional Theory . . . . .	22
5.1.1 Princip metody . . . . .	22
5.1.2 Aplikace ve fyzice povrchů . . . . .	23
5.1.3 Výsledky pro povrch Si(100) . . . . .	24
5.2 Kinetic Monte Carlo . . . . .	25
5.2.1 Postup při simulaci . . . . .	25
5.2.2 Srovnání s experimentem . . . . .	25
5.2.3 Výsledky pro povrch Si(100) . . . . .	26
5.3 Přímé pozorování difúze . . . . .	26
5.3.1 Teplotní rozsahy . . . . .	26
5.3.2 Zpracování dat . . . . .	27
5.3.3 Výsledky pro povrch Si(100) . . . . .	28
5.4 Porovnání výsledků metod . . . . .	28

<b>6 Studium systému Al/Si(100) pomocí KMC</b>	<b>30</b>
6.1 Experiment . . . . .	30
6.1.1 Postup při měření . . . . .	30
6.1.2 Zpracování výsledků . . . . .	31
6.2 Simulace . . . . .	31
6.2.1 Detaily modelu . . . . .	31
6.2.2 Vstupní parametry . . . . .	32
6.2.3 Optimalizace . . . . .	34
6.2.4 Problém nízké bariéry . . . . .	35
6.3 Fitování parametrů . . . . .	35
6.3.1 Počáteční aproximace . . . . .	36
6.3.2 Vazebné energie . . . . .	36
6.3.3 Difúzní bariéry . . . . .	37
6.4 Výsledky a diskuze . . . . .	40
6.4.1 Srovnání s výsledky DFT . . . . .	40
6.4.2 Míra shody s experimentem . . . . .	40
<b>7 Experimentální zařízení</b>	<b>43</b>
7.1 Popis aparatury . . . . .	43
7.2 Chladicí systém . . . . .	44
7.2.1 Měření teploty . . . . .	44
7.3 Úpravy chlazení . . . . .	45
7.3.1 Radiační štít . . . . .	45
7.3.2 Test izolace . . . . .	47
7.3.3 Přítlačný mechanismus . . . . .	47
7.3.4 Výsledek úprav . . . . .	48
7.4 Vypařovač . . . . .	49
7.4.1 Depoziční rychlost . . . . .	49
7.4.2 Fokuse . . . . .	50
7.5 Vzorke a STM hroty . . . . .	50
7.6 Příprava aparatury . . . . .	51
<b>8 Nízkoteplotní experiment</b>	<b>52</b>
8.1 Příprava . . . . .	52
8.2 Výsledky . . . . .	52
<b>Závěr</b>	<b>54</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>56</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>63</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>64</b>
<b>Seznam zkratk</b>	<b>66</b>

# Úvod

Křemík je již téměř půl století nejdůležitějším materiálem v polovodičovém průmyslu. Relativně nízká cena, způsobená hojným výskytem tohoto prvku v zemské kůře, existence technologií umožňujících dosažení vysoké čistoty a hlavně jeho fyzikální a chemické vlastnosti, zejména snadná oxidace na odolný izolant  $\text{SiO}_2$  – to vše jsou faktory, které přispěly k tomu, že se křemík stal v 60. a 70. letech minulého století nejpoužívanějším polovodičem. Již v roce 1965, krátce po vyvinutí prvních integrovaných obvodů, si spoluzakladatel společnosti Intel Gordon Moore všimnul, že počet součástek tvořících integrovaný obvod se přibližně zdvojnásobí každé 2 roky. Ve svém článku předpověděl, že tento trend bude pokračovat nejméně dalších 10 let [47]. Tato domněnka, dnes známá jako Mooreův zákon, již platí více než půl století a stala se rámcovým cílem pro celý průmysl.

Exponenciální vývoj počtu tranzistorů v integrovaném obvodu je možný jen díky stále probíhající miniaturizaci. Začátkem 70. let byl typický rozměr hradla na integrovaném obvodu  $10\ \mu\text{m}$ , zatímco nejpokročilejší průmyslově používaná technologie v roce 2012 dokáže vytvářet integrované obvody s charakteristickým rozměrem 22 nm. Je zřejmé, že tento vývoj je z dlouhodobého hlediska neudržitelný, neboť již dnes mají vodiče v integrovaných obvodech na šířku řádově jen několik desítek atomů. Při těchto rozměrech se již začínají projevovat kvantové efekty, zejména ztráty tunelovým proudem mezi vývody tranzistoru v uzavřeném stavu, což zvyšuje spotřebu i zahřívání. V časovém horizontu jedné nebo dvou dekád bude tedy nutné stávající CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor) technologii používanou pro návrh integrovaných obvodů nahradit technologií založenou na jiném fyzikálním principu.

Jedním ze zajímavých konceptů jsou tzv. jednoelektronové tranzistory, kdy je vodivost kanálu přepínána přechodem jediného elementárního náboje [44]. Integrované obvody založené na jejich bázi by vynikaly zejména velice nízkou spotřebou (přibližně  $10^{-9}\ \text{W}$  na tranzistor), mnohem vyšší mírou integrace (danou logickou funkci lze implementovat za použití menšího počtu prvků) a zjednodušeným designem složitějších hradel [68]. Aby byly však jednoelektronové tranzistory použitelné za pokojové teploty, je potřeba dosáhnout dostatečně vysoké coulombovské bariéry, která je zajištěna jen v případě kvantových teček o velikostech řádově jednotek nanometrů. Mezi další nevyřešené problémy patří velká citlivost na elektrostatický náboj v okolí nebo neexistence efektivní metody pro transport elementárního náboje mezi hradly, tedy jakýchsi nanodrátů.

Již krátce po vynálezu tunelového mikroskopu v 80. letech minulého století fyzici zkoumali růst tenkých vrstev různých materiálů na křemíku a díky atomárnímu rozlišení nové metody zjistili, že kovy III. a IV. skupiny (např. Al, In, Pb, Sn) deponované v malém množství na atomárně čistý povrch Si(100) na něm vytvářejí lineární řetězce o šířce jednoho atomu [37, 48, 49]. Tyto řetězce by mohly sloužit jako jednodimenzionální vodiče v případném integrovaném obvodu. Přesný mechanismus růstu těchto samouspořádaných struktur a jejich vlastnosti jsou předmětem výzkumu již přes dvě desítky let.

Růst tenké vrstvy závisí na celé řadě veličin – na depoziční rychlosti, teplotě, ale i na mnoha mikroskopických parametrech, jako je např. adsorpční energie atomů na povrchu, rozložení adsorpčních pozic a energie vazby mezi atomy ad-

sorbátu. Z těchto parametrů plyne pro kinetiku růstu důležitý pojem, kterým je mobilita atomů na povrchu. Ta vyjadřuje, jak snadno se mohou atomy spontánně přesouvat mezi sousedními adsorpčními pozicemi teplotně aktivovanými přeskoky. Frekvence těchto přeskoků závisí na dvou fundamentálních parametrech: frekvenčním prefaktoru, udávajícím počet pokusů o přeskok za jednotku času, a na energetické bariéře, již musí atom při přeskoku překonat.

Metod, kterými lze zjistit hodnoty difúzních bariér, je několik. Mezi ty nej-používanější patří fitování růstových parametrů pomocí Kinetic Monte Carlo simulací [35] a experimentálně mnohem náročnější přímé pozorování difúze atomů na povrchu, které bylo nedávno demonstrováno pro indium na Si(100) [57].

Nepostradatelným zařízením pro tyto experimenty je skenovací tunelový mikroskop (STM). Atomární rozlišení STM spolu se schopností pracovat v širokém rozsahu teplot jej činí ideálním přístrojem pro pozorování povrchových procesů a morfologie tenkých vrstev.

## Cíle práce

Tato práce se zabývá mobilitou a difúzí kovových atomů na povrchu křemíku. Jako studovaný kov jsem zvolil hliník, protože dříve publikované výsledky ukazují na některé výhodné vlastnosti systému Al/Si(100), např. vysoká stabilita řetízků, menší ovlivnění defekty povrchu a očekávaná nižší mobilita [3].

Hlavním cílem práce bylo přímé pozorování pohybu jednotlivých kovových atomů na povrchu křemíku pomocí STM a eventuální určení difúzních bariér ze získaných experimentálních dat. Abych tento vytyčený cíl mohl splnit, bylo třeba provést několik dílčích kroků:

1. Sestavení a otestování chladicího a depozičního systému.
2. Zvládnutí depozice s malým pokrytím.
3. Záznam pohybu jednotlivých atomů při několika teplotách.
4. Nalezení režimu zobrazení s minimálním vlivem hrotu STM.
5. Analýza získaných dat.

## Přehled obsahu

Práce je členěna do osmi kapitol, z nichž prvních pět rámcově seznámí čtenáře se studovanou problematikou a poskytne shrnutí výsledků z literatury. Druhá polovina práce se věnuje důkladnému popisu experimentálního systému, samotnému měření, zpracování a interpretaci výsledků.

První kapitola pojednává o skenovacím tunelovém mikroskopu, jeho konstrukci a aplikaci při měření. Ve druhé kapitole je popsán povrch Si(100) a jeho vlastnosti. Třetí kapitola se zabývá procesy, které mohou obecně na povrchu pevné látky probíhat: jedná se o adsorpci, povrchovou difúzi a růst tenké vrstvy. Ve čtvrté kapitole jsem se zaměřil na růst kovů III. a IV. skupiny na povrchu Si(100) a na struktury, jež tyto kovy vytvářejí. Pátá kapitola pak rozebírá tři metody, jak je možné určit hodnoty difúzních bariér pro daný kov na povrchu křemíku.



V šesté kapitole uvádím první část výsledků, ke kterým jsem dospěl při studiu mobility atomů kovů na povrchu Si(100). Pomocí metody Kinetic Monte Carlo jsem zkoumal růst hliníku na tomto povrchu a v kombinaci s experimentálními daty jsem dospěl k hodnotám difúzních bariér a vazebných energií.

Sedmá kapitola obsahuje podrobný popis experimentální aparatury Skupiny tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu. Zaměřil jsem se hlavně na úpravy a testovací měření, která byla v rámci mé práce na aparatuře provedena.

Osmá kapitola popisuje první nízkoteplotní experiment, při kterém jsem pozoroval ochlazený povrch Si(100) pomocí STM.

# 1. Skenovací tunelová mikroskopie

Skenovací tunelová mikroskopie je technika, která umožňuje zobrazení vodivého povrchu s atomárním rozlišením. První funkční prototyp mikroskopu spolu s teoretickým popisem chodu zařízení představili v roce 1982 Binnig a Rohrer [9] a za svůj objev obdrželi v roce 1986 Nobelovu cenu za fyziku. Skenovací tunelová mikroskopie se od té doby stále rozvíjí a dnes spolu s příbuznou mikroskopií atomárních sil (AFM) patří mezi standardní techniky povrchové analýzy.

## 1.1 Princip činnosti

Skenovací tunelový mikroskop zobrazuje povrch pomocí ostrého kovového hrotu, který je přiblížen na vzdálenost méně než 1 nm od vzorku. Při této vzdálenosti se již může uplatňovat kvantově mechanické tunelování elektronů mezi hrotem a vzorkem, proto po přiložení malého elektrického napětí (několik voltů) teče mezi elektrodami měřitelný tunelový proud. Využitím toho, že velikost proudu závisí na vzdálenosti hrotu od vzorku, je vhodným způsobem možno zjistit topografii povrchu v přímém prostoru, což je nesporná výhoda oproti difrakčním technikám, které poskytují obrazy v prostoru reciprokém.

Při použití Wentzel-Kramers-Brillouinovy aproximace [20] lze tunelový proud  $I$  při napětí  $U$  mezi hrotem a vzorkem kvantitativně vyjádřit pomocí vztahu:

$$I(r_0, U) = \int_0^{eU} \rho_s(r_0, E) \rho_t(r_0, E - eU) T(E, eU, r_0) dE \quad (1.1)$$

kde  $\rho_s$  je hustota elektronových stavů vzorku,  $\rho_t$  hustota elektronových stavů hrotu,  $T(E, eU, r_0) \propto \exp(-2d\sqrt{\chi})$  je transmisní koeficient pro průchod elektronů bariérou,  $\chi$  je efektivní výška tunelové bariéry a  $d$  vzdálenost hrotu od vzorku.

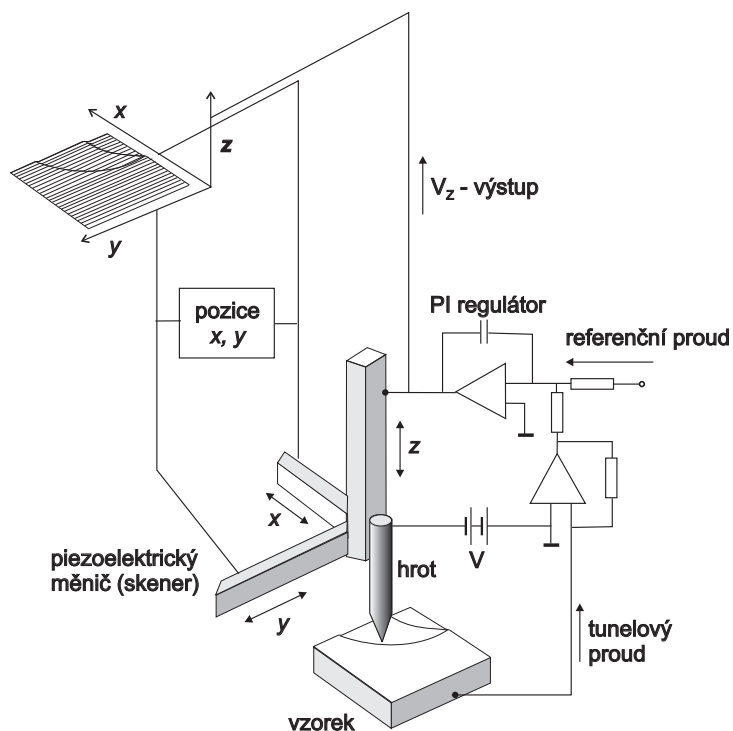
Díky exponenciální závislosti tunelového proudu na vzdálenosti může STM dosáhnout vertikálního rozlišení až  $10^{-3}$  nm, zatímco laterální rozlišení je ovlivněno zejména poloměrem křivosti hrotu  $R$  a dosahuje typicky několika Å. Tersoff [61] uvádí pro laterální rozlišení přibližný vztah  $\sqrt{(2\text{Å})(R + d)}$ .

STM snímky jsou nejčastěji získávány v tzv. módu konstantního proudu, kdy zpětná vazba zajistí přiblížení hrotu ke vzorku, pokud dojde k poklesu tunelového proudu a naopak hrot oddálí v případě nárůstu proudu. Hrot tak kopíruje povrch vzorku, i když konstantní proud nemusí nutně znamenat konstantní vzdálenost od povrchu (viz kapitola 1.3). Základní schéma STM je znázorněno na obr. 1.1.

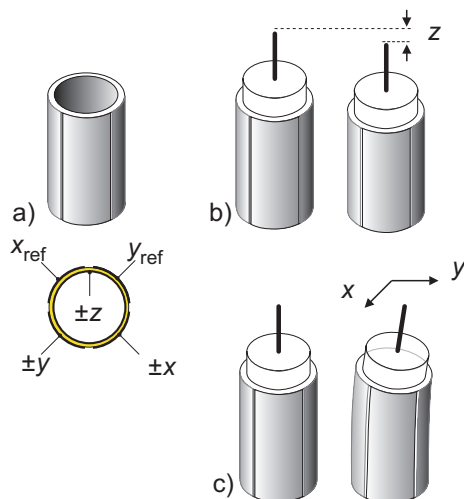
## 1.2 Konstrukce mikroskopu

Klíčem k dosažení atomárního rozlišení je zajištění dostatečné mechanické stability mikroskopu (tlumení otřesů) a spolehlivé nastavení polohy hrotu s přesností setin až tisícin nanometru.

Pohyb hrotu je zajištěn pomocí piezokeramických prvků, které mění svoji délku v závislosti na přiloženém napětí (viz obr. 1.2). Nejpoužívanější jsou trubkové měniče z polykrystalických keramických materiálů jako  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  nebo  $\text{BaTiO}_3$ . Obvyklé hodnoty piezoelektrického koeficientu jsou několik Å/V [5].



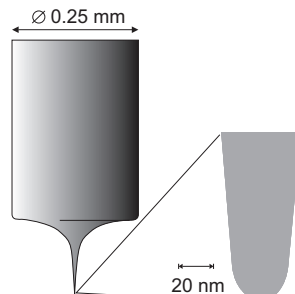
**Obrázek 1.1:** Schéma skenovacího tunelového mikroskopu. Pohyb hrotu je zajišťován přiložením napětí na piezokeramické měniče a zpětnovazební smyčka udržuje konstantní tunelový proud. Snímek je tvořen mapou napětí na piezoelementu v ose  $z$ , které přímo odpovídá vertikální poloze hrotu. Autorem obrázku je Ivan Ošťádal.



**Obrázek 1.2:** Piezoelektrické trubkové měniče. (a) Uspořádání piezoelektrických prvků na trubici, která umožňuje pohyb (b) ve směru osy  $z$  (c) v rovině  $xy$ . Autorem obrázku je Ivan Ošťádal.

Ochrana proti vysokofrekvenčnímu mechanickému rušení se zpravidla realizuje pomocí pružinových závěsů s magnetickým tlumením, zatímco robustní konstrukce mechanických částí hlavy mikroskopu brání přenosu nižších frekvencí. Jedná se zejména o otřesy okolí a kmity budov (1–200 Hz), které jsou při provozu STM nejvíce nežádoucí.

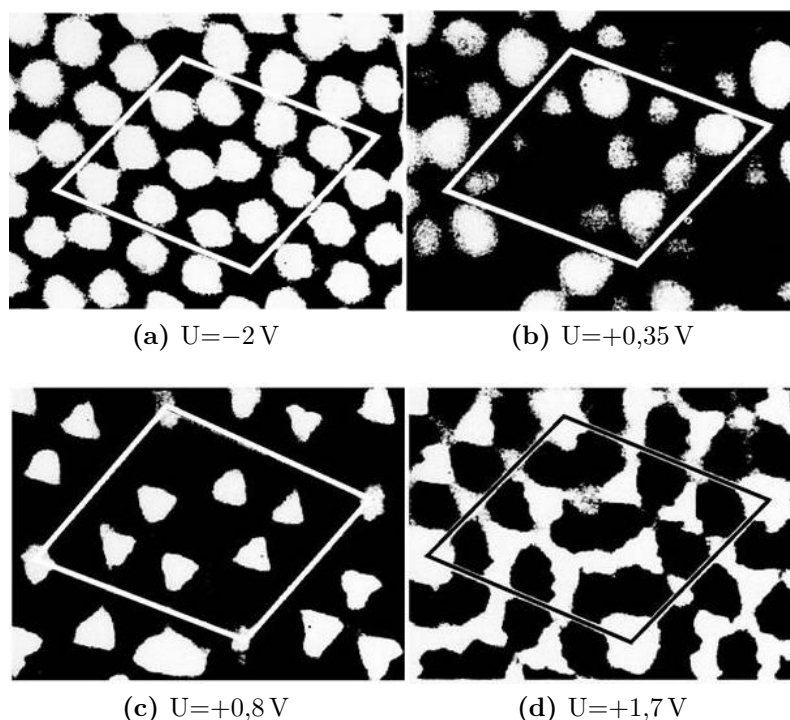
Hroty STM pro použití do ultravysokého vakua (UHV) jsou nejčastěji vyráběny z wolframu. Pro získání kvalitního nezkrasleného obrazu je nutné, aby byl hrot stabilní, symetrický a ostrý (v ideálním případě zakončený jediným atomem na špičce). Požadovaného tvaru (obr. 1.3) se dosahuje elektrochemickým leptáním drátku, například v roztoku NaOH.



**Obrázek 1.3:** Wolframový hrot získaný elektrochemickým leptáním. Autorem obrázku je Ivan Ošťádal.

### 1.3 Interpretace snímků

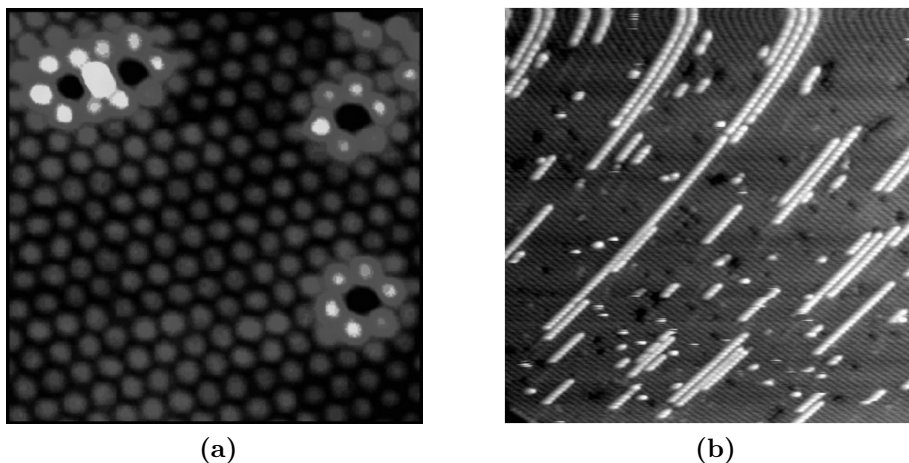
Jak je zřejmé z rovnice 1.1, změny tunelového proudu nemusí být nutně způsobeny topografií povrchu, ale projevují se i elektronické efekty. Při změně napětí na hrotu se tunelování účastní elektrony v jiných energetických stavech, takže táž oblast se může jevit úplně jinak (obrázek 1.4).



**Obrázek 1.4:** Povrch Si(111)-(7×7) zobrazený pomocí STM při čtyřech různých napětích na hrotu. Převzato z [24].

Při záporném napětí na hrotu tunelují elektrony z hrotu do vzorku, takže vidíme tzv. *prázdné stavy* vzorku, při opačné polaritě potom ze vzorku do hrotu, takže jsou zobrazeny *obsazené stavy* vzorku.

Protože tunelování se účastní zejména elektrony blízko Fermiho meze, snížení lokální hustoty stavů na Fermiho mezi způsobí snížení tunelového proudu, což STM v módu konstantního proudu zobrazí jako „díru“ v povrchu. Naopak zvýšení lokální hustoty stavů na Fermiho mezi způsobí nárůst tunelového proudu a oddálení hrotu od povrchu, což na snímku bude vypadat jako vyvýšenina (obrázek 1.5a).



**Obrázek 1.5:** (a) Povrch Ni(111) se čtyřmi substituovanými Au atomy. Přestože jsou všechny atomy na obrázku ve stejné výšce, je atom zlata zobrazen jako dolina kvůli tomu, že lokální hustota stavů na Fermiho mezi je nižší. Naopak okolní Ni atomy se jeví jako vyvýšené, což je způsobené zvýšením hustoty stavů. Převzato z [8]. (b) Povrch Si(100)-(2×1) s hliníkovými řetězci. Snímek je v horní části deformován „tečením“ piezokeramiky po velké změně napětí. Převzato z [42].

Kromě těchto fundamentálních efektů můžeme na STM snímcích pozorovat celou řadu parazitních jevů. Mezi ty patří tzv. *creep*, což je pomalá plastická deformace piezokeramik po velké změně napětí. Na STM snímku se projeví zakřivením v horní části, jak je ilustrováno na obr. 1.5b.

Zobrazení v STM je také citlivé na teplotní drift, který je způsobený různou teplotní roztažností jednotlivých částí mikroskopu a povrchu, což se projeví jako pomalý posuv skenované oblasti. Zvláště v případě ohřevu nebo chlazení vzorku je třeba počkat na ustálení teplotní rovnováhy. Stacionární drift je možné kompenzovat pomocí řídicí elektroniky STM, která naměřený drift přičítá k pohybu hrotu.

## 1.4 Skenovací tunelová spektroskopie

Hrot STM funguje jako lokální sonda a kromě zobrazení povrchu jej lze použít i k určení lokálních elektronických vlastností povrchu.

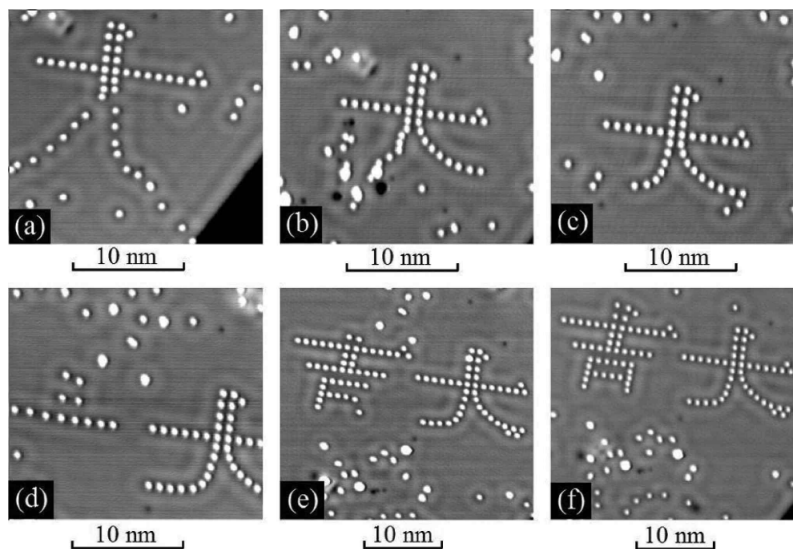
Zderivováním vztahu 1.1 podle  $U$  a jeho vydělením  $I/U$  dostáváme normalizovanou vodivost:

$$\frac{dI/dU}{I/U} = \frac{d(\ln I)}{d(\ln U)} = \frac{\rho_s(r_0, eU) \rho_t(r_0, 0) + A(U)}{B(U)}, \quad (1.2)$$

kde  $A(U)$  a  $B(U)$  jsou funkce napětí mezi hrotem a vzorkem [21]. Za předpokladu, že  $A(U)$  a  $B(U)$  se mění pomalu s napětím  $U$ , je možné při znalosti hustoty stavů hrotu  $\rho_t$  určit lokální hustotu stavů vzorku  $\rho_s$  proměřením závislosti  $I(U)$  v bodě  $r_0$ . Tento postup se nazývá *skenovací tunelová spektroskopie* (STS) a umožňuje např. určení šířky zakázaného pásu materiálu. Oproti jiným spektroskopickým metodám má STS výhodu extrémní lokálnosti (tunelový proud prochází plochou přibližně jednoho atomu).

## 1.5 Interakce hrotu s povrchem

Hrot STM může skenovaný povrch ovlivňovat pomocí atomárních sil, elektrickým polem i samotným tunelovým proudem. Při běžné skenovací vzdálenosti, která je vyšší než 5 Å, nehrají atomární síly zásadní roli. Intenzita elektrického pole kolem hrotu dosahuje typických hodnot  $10^7 - 10^8$  V/cm [16]. Pole této intenzity může snadno přerušit chemické vazby a v závislosti na polarizovatelnosti a dipólovém momentu atomů na povrchu vyvolat jejich laterální i vertikální pohyb. Toho lze někdy s výhodou využít pro řízenou manipulaci adatomů „tažením“ nebo „tlačení“ [6], čímž je možné na povrchu vytvářet i poměrně komplikované struktury (obrázek 1.6).



**Obrázek 1.6:** Sekvence snímků zachycující sestavení dvou čínských znaků z Ag atomů na povrchu Ag(111) pomocí STM. Převzato z [13].

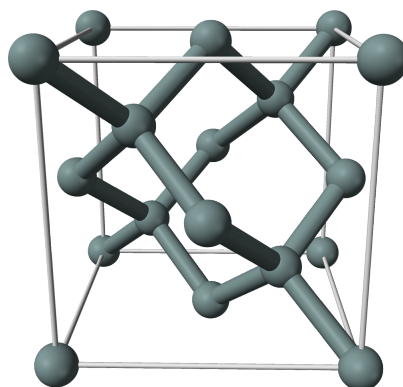
Tunelový proud v řádu stovek pA procházející plochou jediného atomu představuje značnou proudovou hustotu a neelasticky tunelující elektrony mohou způsobit lokální zahřívání povrchu, což může např. indukovat desorpci adatomu z povrchu.

Jevy způsobené interakcí hrotu s povrchem jsou při pozorování povrchových procesů nežádoucí, většina z nich se však dá potlačit vhodným nastavením napětí na hrotu a tunelového proudu.

## 2. Povrch křemíku (100)

Křemík ve své krystalické formě vytváří kubickou plošně centrovanou mřížku diamantového typu s mřížovým parametrem  $a = 5,43071 \text{ \AA}$  [52]. Elementární buňka mříže, vyznačená na obr. 2.1, obsahuje osm atomů a v objemu je každý křemíkový atom vázán kovalentními vazbami ke svým čtyřem nejbližším sousedům. Řezem krystalu krystalografickou rovinou (100), která odpovídá např. horní stěně krychle na obr. 2.1, vzniká povrch Si(100), který lze charakterizovat čtvercovou mřížkou s odpovídajícím mřížovým parametrem  $\frac{a}{\sqrt{2}} = 3,84 \text{ \AA}$ .

Díky svým vlastnostem a jednoduchosti je tento povrch důležitý nejen pro základní výzkum, ale také z technologického hlediska. Křemíkové wafery, sloužící jako substrát pro výrobu integrovaných obvodů, jsou řezány převážně právě podél roviny (100), například díky vyšší mobilitě elektronů v tranzistorech a růstu kvalitnějších oxidových vrstev než u roviny (111) [50].



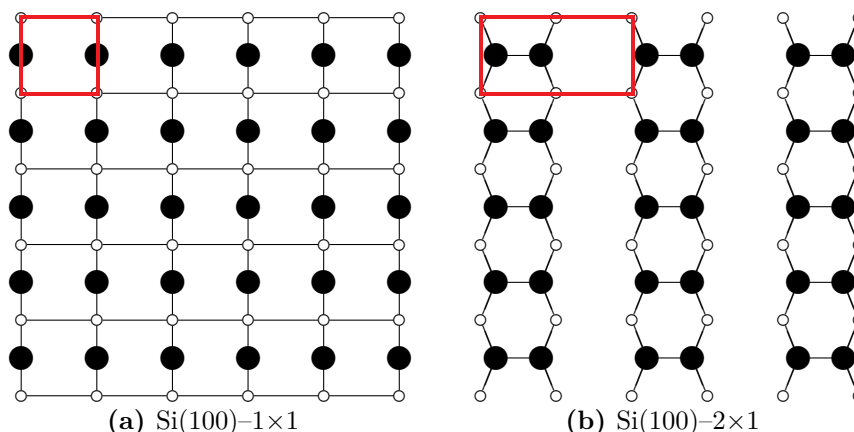
**Obrázek 2.1:** Model elementární buňky krystalu křemíku. Volně šiřitelný obrázek převzat z databáze Wikimedia Commons <http://commons.wikimedia.org>.

### 2.1 Rekonstrukce povrchu

Křemíkové atomy na povrchu (100) jsou vázány jen ke dvěma atomům ve druhé vrstvě a mají tedy dvě nenasycené vazby, které zvyšují celkovou volnou energii povrchu. Za vhodných podmínek proto dochází k přeuspořádání atomů v povrchové vrstvě a vzniku rekonstrukcí. Nejdůležitějšími rekonstrukcemi jsou  $p(2 \times 1)$ ,  $p(2 \times 2)$  a  $c(4 \times 2)$  [53].

#### 2.1.1 Rekonstrukce $2 \times 1$

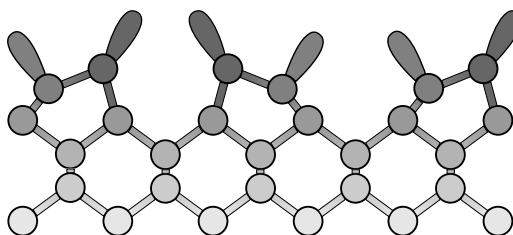
Nejjednodušší rekonstrukce povrchu (100) vzniká tak, že se dvojice atomů v sousedních řadách naváží jednou kovalentní vazbou, čímž dojde ke vzniku dimerových řad (obr. 2.2b). Řady vznikají podél krystalografických směrů  $[011]$  a  $[0\bar{1}1]$ , které odpovídají např. úhlopříčkám v horní stěně krychle na obr. 2.1, přičemž řádky na sousedních terasách jsou na sebe kolmé. Tato rekonstrukce byla poprvé pozorována koncem 50. let minulého století pomocí elektronové difrakce a v 80. letech byla přímo pozorována pomocí STM [63].



**Obrázek 2.2:** Povrch Si(100) bez rekonstrukce a s rekonstrukcí  $2 \times 1$ . Černě jsou znázorněny atomy v povrchové vrstvě a barevně je vyznačena elementární buňka mřížky.

Rekonstrukce  $2 \times 1$  snižuje energii povrchu o přibližně 1,4 eV na dimer [29]. První modely pracovaly s předpokladem, že délka vazby v dimery je menší než délka vazby mezi dvěma atomy v objemu. Tento model však předpovídal některé vlastnosti, které byly v rozporu s dosavadními experimentálními výsledky (např. kovovou vodivost povrchu), proto byl navržen asymetrický model, ve kterém je celý dimer nakloněn mimo rovinu povrchu [53]. Toto uspořádání se nazývá anglickým termínem *buckling* a je znázorněno na obr. 2.3.

Rekonstruovaný povrch (100) pozorovaný za pokojové teploty pomocí STM se však jeví symetricky jako na obr. 2.2b, protože dimer se vlivem termálního pohybu rychle přepíná mezi oběma konfiguracemi (levý nebo pravý atom ve vyšší poloze) a pomalým vzorkováním tak získáme jejich průměrnou polohu [23].

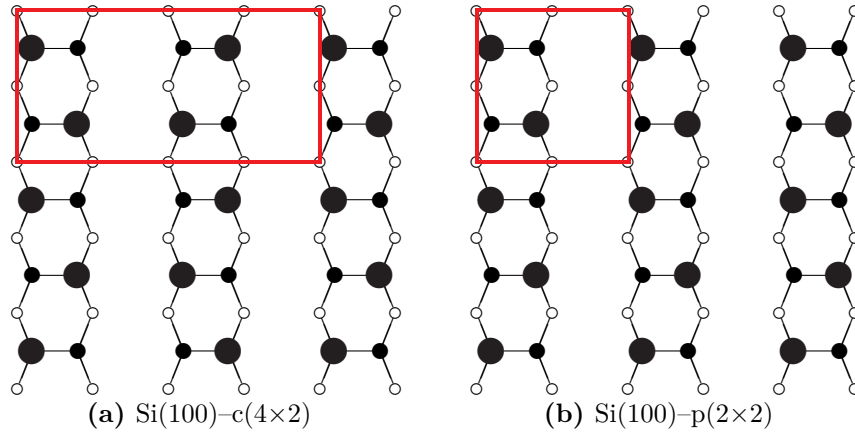


**Obrázek 2.3:** Boční pohled na dimerové řádky. Každý atom v dimery má jeden nezaplňený  $sp^3$  orbital, kterým se váže k sousedovi slabou  $\pi$ -vazbou.

### 2.1.2 Rekonstrukce $p(2 \times 2)$ a $c(4 \times 2)$

Je-li povrch Si(100) s rekonstrukcí  $2 \times 1$  ochlazen na teplotu nižší než přibližně 200 K, termální přepínání dimerů ustane [67] a periodičita povrchu se změní na rekonstrukce  $p(2 \times 2)$  nebo  $c(4 \times 2)$  dle toho, zda jsou dimery v sousedních řádcích orientovány souhlasně či nesouhlasně (obr. 2.4). Tyto dvě rekonstrukce mají přibližně o 0,22 eV na dimer nižší povrchovou energii než symetrická rekonstrukce  $p(2 \times 1)$  [53], přičemž teoretické výpočty povrchového potenciálu naznačily, že rekonstrukce  $c(4 \times 2)$  odpovídá o 1,2 meV na dimer nižší energii oproti rekonstrukci





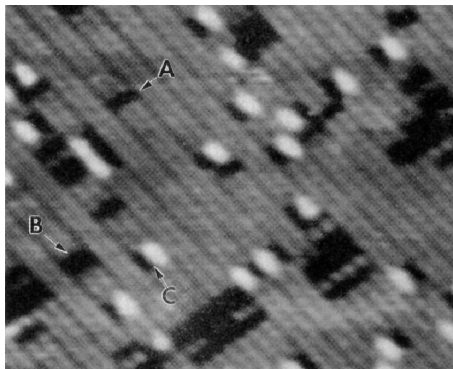
**Obrázek 2.4:** Povrch Si(100) s rekonstrukcemi c(4×2) a p(2×2). Zvýrazněny jsou horní atomy v dimeru a červeně je vyznačena elementární buňka mřížky.

p(2×2) [33]. Nicméně experimenty ukázaly, že až do kryogenních teplot pod 20 K lze pomocí STM pozorovat domény všech tří rekonstrukcí p(2×1), p(2×2) i c(4×2) [64]. Později bylo ukázáno, že přepínání dimerových konfigurací je indukováno tunelovým proudem z hrotu STM [62], což bylo nedávno ověřeno experimenty s AFM v nekontaktním módu [60]. Rekonstrukce c(4×2) je nyní všeobecně považována za základní energetický stav povrchu Si(100).

## 2.2 Defekty

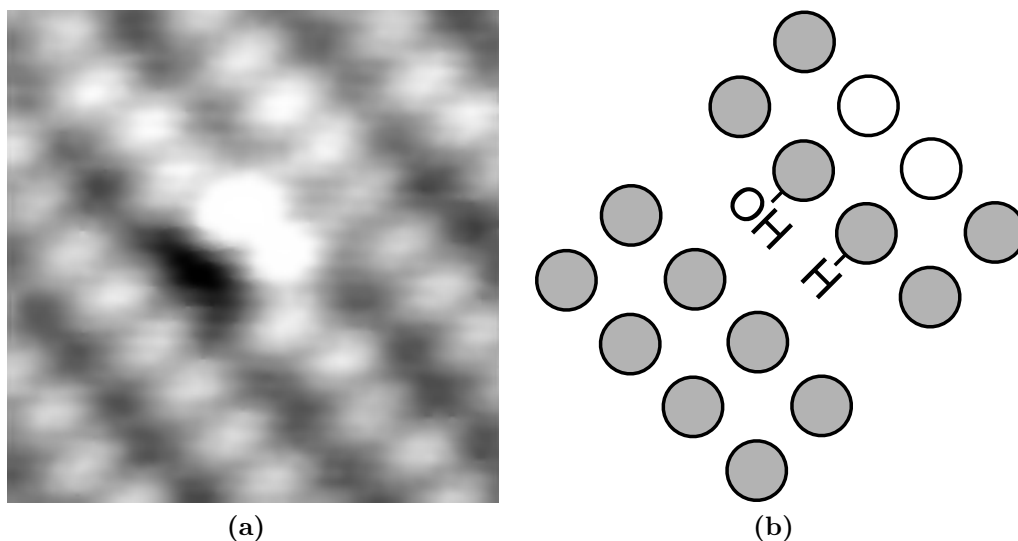
Hamers a Köhler na povrchu Si(100) identifikovali tři typy defektů, které označili písmeny A, B, C [25]. Každý z těchto defektů se na STM snímcích zobrazuje charakteristickým způsobem (obr. 2.5).

Písmeny A a B jsou označeny dimerové vakance. Defekt A je jeden chybějící křemíkový dimer v řádku, B-defekt jsou potom dva chybějící sousední dimery v témže řádku. Povrch Si(100)-2×1 připravený v UHV podmínkách typicky obsahuje velké množství defektů typu A a B. Příprava kvalitního povrchu s nízkou koncentrací dimerových vakancí vyžaduje speciální proceduru odplynění vzorku, která je popsána např. v [27].



**Obrázek 2.5:** Defekty A, B a C zobrazené pomocí STM. Obrázek převzat z [25].

Vysvětlení původu C-defektu a jeho strukturního modelu trvalo celou řadu let. Až Hossain et al. a Okano et al. jej nezávisle identifikovali jako disociovanou molekulu  $\text{H}_2\text{O}$ , kdy vodík a OH skupina jsou vázány na stejné straně dvou sousedních dimerů v jenom řádku [31, 51]. Kromě toho byly popsány i další modifikace lišící se konfigurací skupin H a OH, mezi nimiž může docházet k transformacím [59]. Obrázek 2.6 zachycuje detail C-defektu a jeho strukturní model.



**Obrázek 2.6:** (a) STM snímek C-defektu při napětí  $-2\text{ V}$  na vzorku. Obrázek převzat z [59]. (b) Schéma struktury defektu. Odlišeny jsou Si atomy s nenasycenou vazbou, které se na STM snímku zobrazí jako světlé body.

Na rozdíl od chemicky inertních defektů A a B hraje C-defekt důležitou roli v povrchových procesech – zejména může sloužit jako nukleační centrum pro růst nanostruktur na povrchu  $\text{Si}(100)$ . Některé kovy, např. indium, s ním silně interagují a tvoří převážně struktury vázané na C-defekty [40].

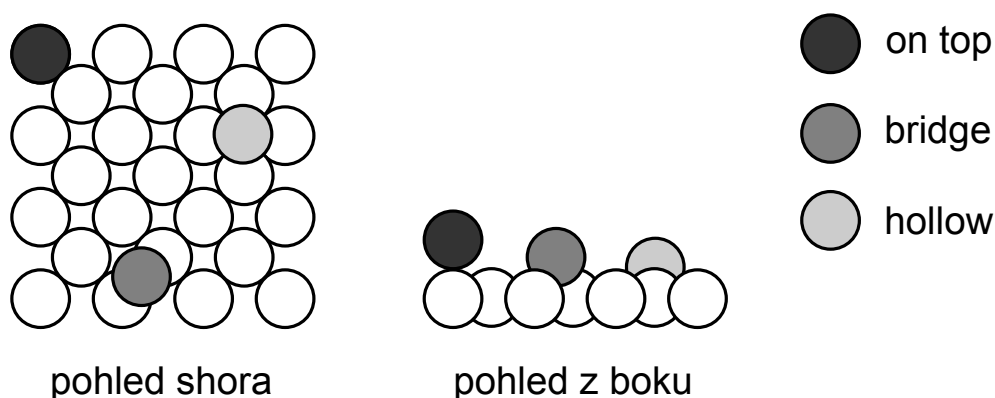
# 3. Atomární procesy na povrchu

Povrch pevné látky je místem, kde dochází ke kontaktu s okolím, které je nejčastěji reprezentováno plynnou fází. Atomy dostávající se do blízkosti tohoto rozhraní mohou interagovat s povrchem i mezi sebou. Vzniká tak složitý fyzikální systém, který nemá objemovou obdobu.

## 3.1 Adsorpce

Atom, který přijde do kontaktu s povrchem, na něm může ulpět – tento proces nazýváme *adsorpcí* a adsorbovaný atom adatomem. Dle typu vazby mezi adatomem a povrchem dělíme adsorpci na fyzisorpci a chemisorpci. Při fyzisorpci je adatom k povrchu vázán van der Waalsovými silami a vazebná energie je řádově jen 10–100 meV. Naopak při chemisorpci dochází mezi adatomem a povrchem ke vzniku kovalentní nebo iontové chemické vazby, jejíž energie je řádově 0,1–10 eV. [32]. Typ adsorpce závisí na druhu povrchu, adatomu nebo ad-molekuly a na teplotě.

Opačným jevem je desorpce, která představuje opětovné uvolnění adatomu do vakua. Mezi adsorpcí a desorpcí se ustavuje dynamická rovnováha a při dané teplotě závisí množství adsorbátu na povrchu na tlaku a lze je vyjádřit např. pomocí Langmuirova modelu [32].



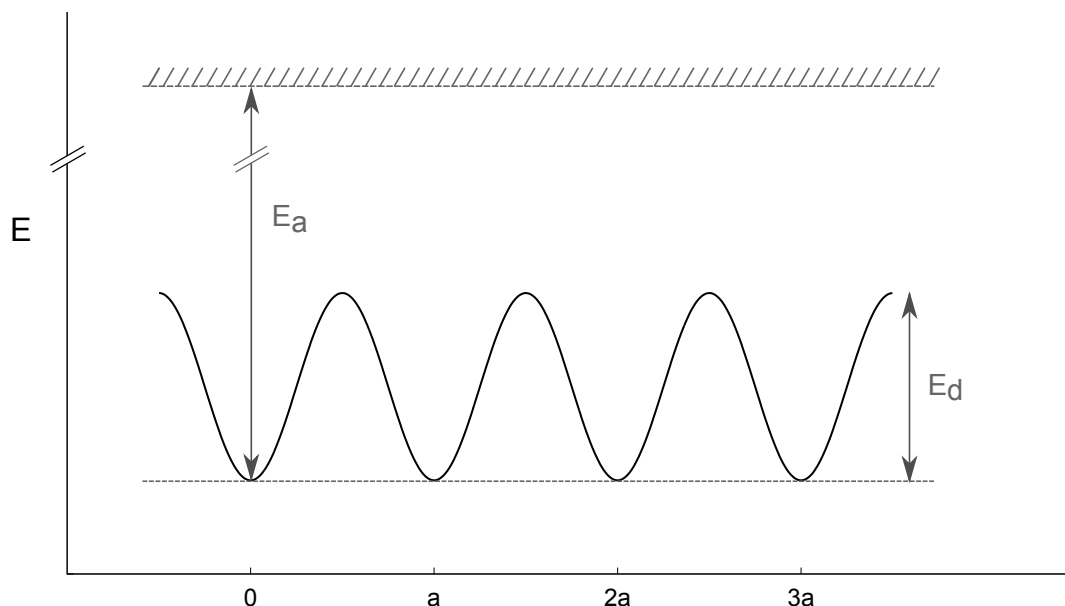
**Obrázek 3.1:** Adsorpční pozice na povrchu (100) kubické plošně centované mřížky.

Adsorpční energie závisí rovněž na uspořádání atomů na povrchu substrátu. Na atomárně rovném povrchu monokrystalu typicky existuje několik symetrických adsorpčních pozic. Například na povrchu (100) kubické plošně centované mřížky rozlišujeme tři adsorpční pozice označované anglickými názvy *on top*, *bridge* a *hollow* (viz obrázek 3.1). V pozici „on top“ je adatom vázán pouze k atomu přímo pod sebou, v pozici „bridge“ má adatom dva nejbližší sousedy, zatímco pozice „hollow“ umožňuje v tomto případě vazbu se čtyřmi atomy substrátu.

Adatom je sice vázán v jedné adsorpční pozici, ale za jistých okolností se může po povrchu pohybovat.

## 3.2 Povrchová difúze

Pokud je adsorpční energie  $E_a$  atomu na povrchu vyšší než energie  $E_d$  potřebná k přeskoku do sousední adsorpční pozice, může adatom po povrchu migrovat. Periodický potenciál, ve kterém se adatom na povrchu nachází, je schematicky znázorněn na obr. 3.2, přičemž adatom energii potřebnou k překonání difúzní bariéry  $E_d$  získá vlivem termálních kmitů povrchových atomů.



**Obrázek 3.2:** Příklad povrchového potenciálu pro jednorozměrný případ.  $E_a$  je adsorpční (vazebná) energie adatomu k povrchu,  $E_d$  je difúzní bariéra pro přeskok do sousední adsorpční pozice.

V případě, že je termální energie  $k_B T$  mnohem menší než velikost difúzní bariéry  $E_d$ , jsou adatomy vesměs lokalizované v adsorpčních pozicích vyjma občasných přeskoků, které nastávají s frekvencí danou Arrheniovým vztahem [7]:

$$\Gamma = \nu \exp \left[ -\frac{E_d}{k_B T} \right], \quad (3.1)$$

kde frekvenční prefaktor  $\nu$  lze vyjádřit jako

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \exp \left[ \frac{\Delta S}{k_B} \right], \quad (3.2)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\Delta S$  je formální změna entropie. Pokud může být  $\Delta S$  zanedbáno, redukuje se vztah 3.2 na  $\frac{k_B T}{h}$ , což se pro pokojovou teplotu rovná  $6,25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Z exponenciální závislosti ve vztahu 3.1 je zřejmé, že nejdůležitějšími parametry ovlivňujícími mobilitu atomů na povrchu jsou teplota a velikost difúzní bariéry.  $E_d$  může obecně nabývat různých hodnot pro difúzi podél různých os, což je případ pro anizotropní povrchy, mezi něž patří i rekonstruovaný povrch Si(100). Difúzní bariéry vztahující se k tomuto povrchu budou dále v textu označovány jako  $E_{\perp}$  pro směr kolmo na Si dimerové řádky a  $E_{\parallel}$  pro směr podél Si dimerových řádek.

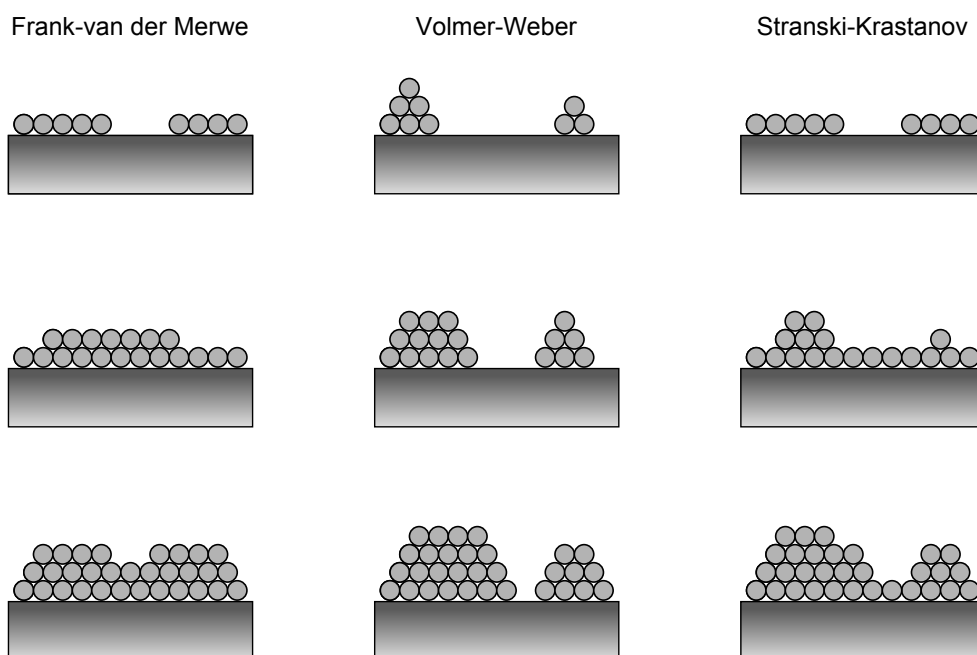
### 3.3 Růst tenké vrstvy

Pokud se na povrchu potká více adatomů, mohou se na sebe vázat a tvořit složitější struktury – ostrůvky nebo klastry. Na povrchu tak vzniká tenká vrstva. Množství adsorbátu, které zaplní v jedné atomární vrstvě všechny adsorpční pozice na povrchu, nazýváme jednou *monovrstvou* (1 ML). Například pro povrch Si(100) odpovídá jedna monovrstva  $6,8 \times 10^{14}$  atomům na  $\text{cm}^2$ .

#### 3.3.1 Módy růstu

Podle síly vazby mezi adatomem a substrátem a mezi adatomy navzájem rozlišujeme tři rovnovážné módy růstu tenké vrstvy [65] (viz obr. 3.3).

Při *Frank–van der Merweově* módu, který se též nazývá růstem vrstva po vrstvě, je vazba adsorbátu se substrátem silnější než mezi jednotlivými atomy substrátu, takže přednostně dochází k zaplnění nedokončené vrstvy. Naopak ostrůvkový nebo také *Volmer–Weberův* mód je charakterizovaný vznikem třídídimenzionálních klastrů, protože adatomy jsou silněji vázány mezi sebou než k povrchu. Mezi těmito dvěma módy je *Stranského–Krastanovův* mód, kdy nejprve naroste jedna nebo více vrstev a potom začnou vznikat ostrůvky, což je nejčastější způsobeno rozdílem mezi mřížkovými konstantami substrátu a adsorbátu a z toho vyplývajícím pnutím ve vznikající vrstvě.



Obrázek 3.3: Tři rovnovážné módy růstu tenké vrstvy.

#### 3.3.2 Hustota ostrůvků

Tři módy popsané v předchozí sekci se uplatňují v případě, že atomy adsorbované na povrchu jsou dostatečně mobilní a celý růst probíhá blízko termodynamické rovnováhy. V extrémním případě nulové povrchové mobility zůstane adatom tam, kam dopadnul, a výsledná vrstva bude velice hrubá. Pro účely růstu mobilitu

vyjadřuje difúzní koeficient  $D = a^2\Gamma$ , kde  $a$  je vzdálenost mezi adsorpčními pozicemi (povrchová mřížková konstanta) a  $\Gamma$  je frekvence přeskoků určená podle vztahu 3.1. Vysoký difúzní koeficient  $D$  znamená, že adatom je schopen po povrchu urazit velkou vzdálenost a najít již existující ostrůvek, ke kterému se může připojit. Naopak vysoká depoziční rychlost  $F$  umožňuje setkání dvou samostatných adatomů, které tak vytvoří nový ostrůvek. Na základě této jednoduché úvahy můžeme intuitivně říct, že hustota ostrůvků  $N$  na povrchu roste s  $F$  a klesá s  $D$ . Vztah má kvalitativní tvar:

$$N \propto \left(\frac{F}{D}\right)^\chi, \quad (3.3)$$

kde  $\chi$  je kladné racionální číslo [69].

### 3.3.3 Ostrůvková distribuční funkce

Pro tuto práci je důležitý růst tenkých vrstev s pokrytím menším než 1 ML, kdy na povrchu vznikají jedno- nebo dvoudimenzionální ostrůvky. Vrstva je v tom případě charakterizovaná ostrůvkovou distribuční funkcí  $N(s)$ , která udává hustotu ostrůvků, které obsahují  $s$  atomů.

Bylo ukázáno, že pro celou řadu agregačních procesů, včetně růstu ostrůvků při malých pokrytích, vykazuje distribuční funkce  $N(s)$  škálování. Můžeme ji tedy vyjádřit ve tvaru [19]:

$$N_{\langle s \rangle, \theta}(s) = \theta \langle s \rangle^{-2} f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right), \quad (3.4)$$

kde  $\langle s \rangle$  je střední počet atomů v ostrůvku při pokrytí  $\theta$  a funkce  $f(u)$  je škálovaná distribuční funkce nezávislá na  $\theta$  a  $\langle s \rangle$ , přičemž platí:

$$\int_0^\infty f(u)du = \int_0^\infty uf(u)du = 1, \quad (3.5)$$

tedy  $f$  je normalizovaná.

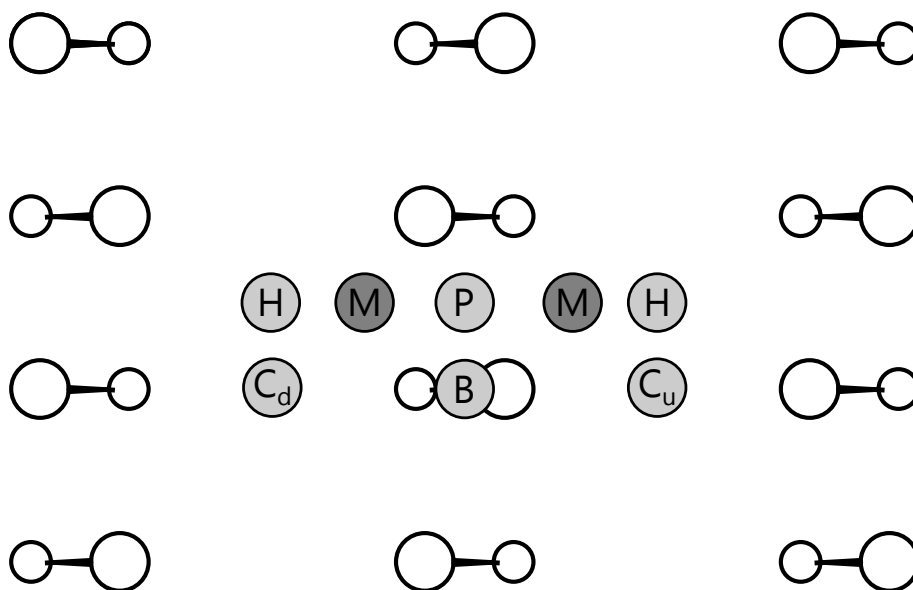
Protože škálovaná ostrůvková distribuční funkce popisuje morfologii vrstvy nezávisle na pokrytí a velikosti sledované oblasti, je ji možné s výhodou použít pro porovnání vrstev narostlých za různých podmínek.

## 4. Kovy na Si(100)

Tato kapitola se zabývá vlastnostmi struktur, které na povrchu Si(100) vytvářejí kovy III. a IV. skupiny, mezi něž patří hliník, gallium, indium, cín a olovo. Tyto tří- a čtyřvazné kovy rostou na křemíku ve Stranského–Kraťanovově módu a při pokrytích menších než 0,5 ML se vyznačují tvorbou samouspořádaných struktur, které mají potenciální využití v elektronice [18].

### 4.1 Adsorpční pozice

V literatuře bylo pro kovy III. a IV. skupiny na Si(100) identifikováno několik symetrických adsorpčních pozic [3, 46], které jsou znázorněny na obrázku 4.1. Nejdůležitější adsorpční pozice je označena písmenem M a představuje globální minimum potenciální energie, kde může být adatom stabilně vázán. Pozice P „pedestal“ se nachází mezi dvěma M pozicemi a „bridge“ B přímo na křemíkovém dimeru. Další dvě pozice H „hollow“ a C „cave“ se nacházejí mezi Si dimerovými řádky, přičemž pro rekonstrukci  $c(4 \times 2)$  rozlišujeme C pozice mezi dvěma Si atomy v horní ( $C_u$ ) resp. dolní ( $C_d$ ) poloze.

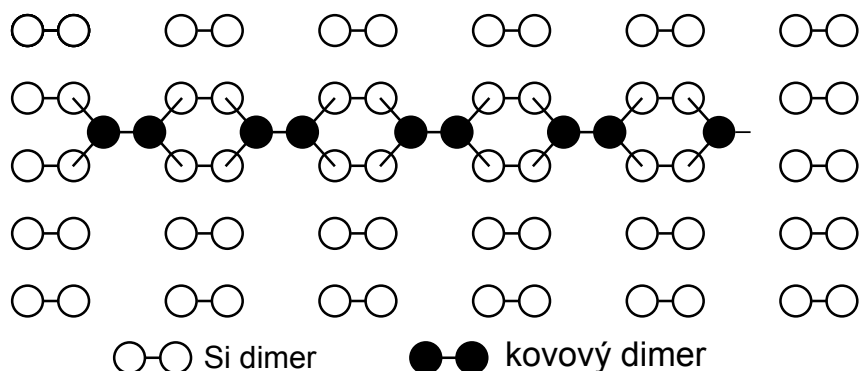


**Obrázek 4.1:** Adsorpční pozice pro kovy III. a IV. skupiny na povrchu Si(100) s rekonstrukcí  $c(4 \times 2)$ . Si atomy v dimeru v dolní a horní poloze jsou odlišeny velikostí.

Pozice P, B, H a C jsou metastabilní nebo nestabilní pro všechny vyšetřované kovy a slouží zejména jako tranzitní body při povrchové difúzi. Konkrétní reliéf potenciální energie se pro jednotlivé kovy liší, takže rovnovážná poloha adatomu může být vůči těmto symetrickým pozicím mírně posunutá.

## 4.2 Kovové řetězce

Kovové adatomy se na povrchu Si(100)-(2×1) vážou v pozici M a tvoří dimerové páry, jak je naznačeno na obr. 4.2, přičemž vazba mezi atomy v dimeru je jednoduchá pro kovy III. skupiny (Al, In, Ga) a dvojná pro kovy IV. skupiny (Pb, Sn). Kovové dimery se sdružují do dimerových řetězců, které jsou na povrchu orientovány kolmo na dimerové řádky křemíkového substrátu [48, 49, 17, 15, 22].



**Obrázek 4.2:** Řetězce, které na rekonstruovaném povrchu Si(100) vytvářejí kovy III. a IV. skupiny.

Toto nezvyklé samouspořádávání adatomů do řetězců o šířce jednoho atomu studovali Brocks et al. a v analogii na tvorbu organických polymerů jej nazvali povrchovou polymerizační reakcí [11]. Důvodem růstu těchto struktur je fakt, že adsorpční pozice na koncích řetězců jsou mnohem reaktivnější než pozice na volném povrchu. Utvoření vazby na sudém konci řetězce je pro adatom snazší, protože v křemíkových dimerech je již rozbita  $\pi$ -vazba přítomností adatomu na opačné straně řádku. Reaktivita lichých konců je zřejmá – adatom se kromě substrátu může navázat i k adatomu, s nímž tvoří dimer.

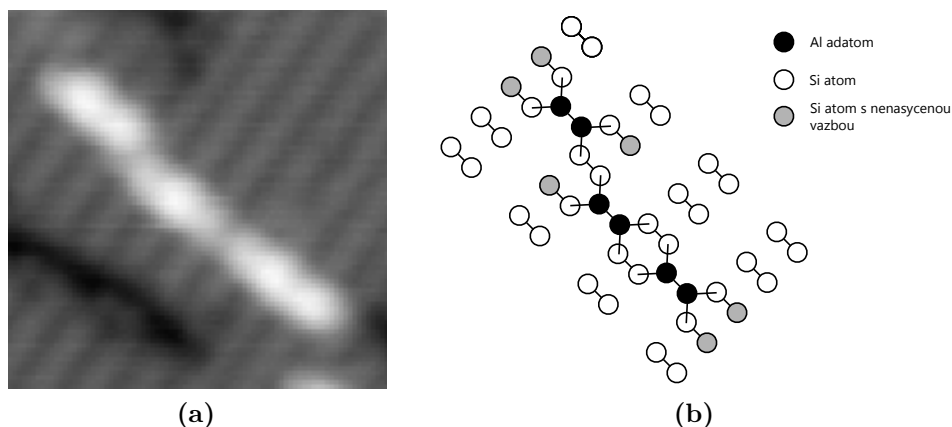
Přestože všechny zkoumané kovy tvoří na křemíku podobné struktury, některé z nich vykazují specifické vlastnosti. Například bylo ukázáno, že indium roste přednostně na C-defektech a volné konce indiových řetězců jsou za pokojové teploty nestabilní a odpojují se od nich atomy [39].

### 4.2.1 Hliník na Si(100)

Nejvíce odlišností lze pozorovat u hliníku. Zatímco gallium a indium vykazují monotónně klesající škálovanou ostrůvkovou distribuční funkci [1, 35], pro hliník je tato rozdělovací funkce monomodální s maximem poblíž  $s/\langle s \rangle \approx 1$ . Kromě toho se v případě hliníkových řetězců za pokojové teploty nevyskytují žádné liché konce, všechny řetězky tedy obsahují sudý počet atomů [54]. Hliníkové řetězce jsou navíc stabilní nejen za pokojové teploty ale až do teplot několik stovek °C, přičemž s teplotou při depozici roste střední délka řetězce [34].

Dalšími strukturami, které byly pozorovány jen pro hliník, jsou tzv. „kolena“, která představují napojení dvou řetězců vzájemně posunutých o jednu mřížkovou konstantu (obrázek 4.3). Tato kolena, která lze pozorovat jen u řetězců vytvořených za pokojové nebo nižší teploty, se vlivem interakce s hrotem STM často přeuspořádávají. V případě, že je hliník deponován za vyšší než pokojové teploty, kolena vymizí a pozorujeme přímé řetězce jako u ostatních kovů III. a IV. skupiny [56].





**Obrázek 4.3:** Napojení hliníkových řetězců – „koleno“ – (a) Zobrazené pomocí STM při napětí na hrotu  $-2,3\text{ V}$  a tunelovém proudu  $300\text{ pA}$ . (b) Strukturální model.

### 4.3 Smíšené dimery

K růstu kovových řetězců na povrchu Si(100) dochází i při současné depozici jednoho kovu III. skupiny a jednoho kovu IV. skupiny. Tyto struktury lze nazvat jednodimenzionální slitinou a skládají se ze tří druhů dimerů (např. pro cín a indium jsou to dimery Sn-Sn, In-In a Sn-In). Z nich mají největší význam smíšené dimery, protože jimi tvořený řetězec by měl mít kovovou vodivost, zatímco homogenní řetězce mají polovodičový charakter [36].

Možnosti, jak smíšené dimery na povrchu identifikovat, jsou stále předmětem výzkumu. K jejich rozpoznání je třeba dosáhnout chemického rozlišení adatomů, které STM neposkytuje. Pouze v případě, kdy je koncentrace jednoho kovu na povrchu nízká, je možné smíšené dimery rozeznat pomocí STM, protože jejich zdánlivá výška je odlišná od homogenních dimerů [36]. Mnohem lepší možnosti pozorování smíšených dimerů však nabízí AFM v nekontaktním módu, které umožňuje rozlišení jednotlivých atomů v dimerech [56].

# 5. Metody určení difúzních bariér

Jedním z nejdůležitějších parametrů popisujících mobilitu atomů na povrchu, je velikost bariéry, již musí adatom překonat při přesunu mezi dvěma adsorpčními pozicemi. Tato kapitola se věnuje třem metodám, jak je možné se dobrat k velikosti této bariéry pro konkrétní povrch a druh atomu.

## 5.1 Density Functional Theory

Density functional theory<sup>1</sup> (DFT) je metoda kvantově mechanického modelování, která umožňuje určení základního stavu skupiny atomů, zejména molekul a složitějších atomárních struktur. V dnešní době nachází uplatnění zejména v kvantové chemii, ale lze ji s úspěchem použít i pro modelování pevných látek a jejich povrchů. Výhodou DFT je, že nevyžaduje žádné apriorní informace, empirické poznatky nebo předpoklady, protože vychází ze základních fyzikálních principů.

### 5.1.1 Princip metody

Určení základního stavu kvantově mechanického systému typicky vyžaduje řešení nečasové Schrödingerovy rovnice, což pro soustavu  $N$  elektronů představuje nalezení  $3N$ -dimenzionální vlnové funkce. V 60. letech minulého století však Hohenberg a Kohn dokázali, že energie základního stavu  $E_0$  je jednoznačně určena funkcí elektronové hustoty  $\rho$  a že elektronová hustota odpovídající základnímu stavu systému tento funkcionál minimalizuje [28]. Existuje tedy funkcionál  $E[\rho]$  takový, že

$$\delta \left[ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - eN \right) \right] = 0, \quad (5.1)$$

kde vazba v kulatých závorkách zajišťuje, že nábojová hustota  $\rho$  obsahuje přesně  $N$  elektronů a Lagrangeův multiplikátor  $\mu$  je elektronový chemický potenciál [26].

Pro určení energie základního stavu tedy není nutné hledat funkci  $3N$  proměnných, ale stačí problém řešit ve třech dimenzích nalezením  $\rho(\mathbf{r})$ . Složitější je však vyjádření funkcionálu  $E[\rho]$ . Nejpoužívanější postup podle Kohna a Shama [41] rozkládá energii na čtyři členy:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_E[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho], \quad (5.2)$$

kde  $T_s$  je kinetická energie,  $V_E$  energie příslušející vnějšímu potenciálu,  $V_H$  je coulombovská energie a  $V_{XC}$  je výměnný-korelační člen, který je jediný neznámý a bývá aproximován např. lokální nábojovou hustotou (*local density approximation*) nebo přidáním informace o gradientu (*generalized gradient approximation*) [4].

Výstupem DFT není přesné řešení problému, protože exaktní tvar funkcionálu  $E[\rho]$  není znám. Výsledek je tedy vždy zatížen chybou, jejíž velikost není snadné odhadnout, ale ve většině praktických výpočtů se pohybuje v řádu jednotek procent, což pro předpovězení vlastností složitých systémů plně postačuje.

---

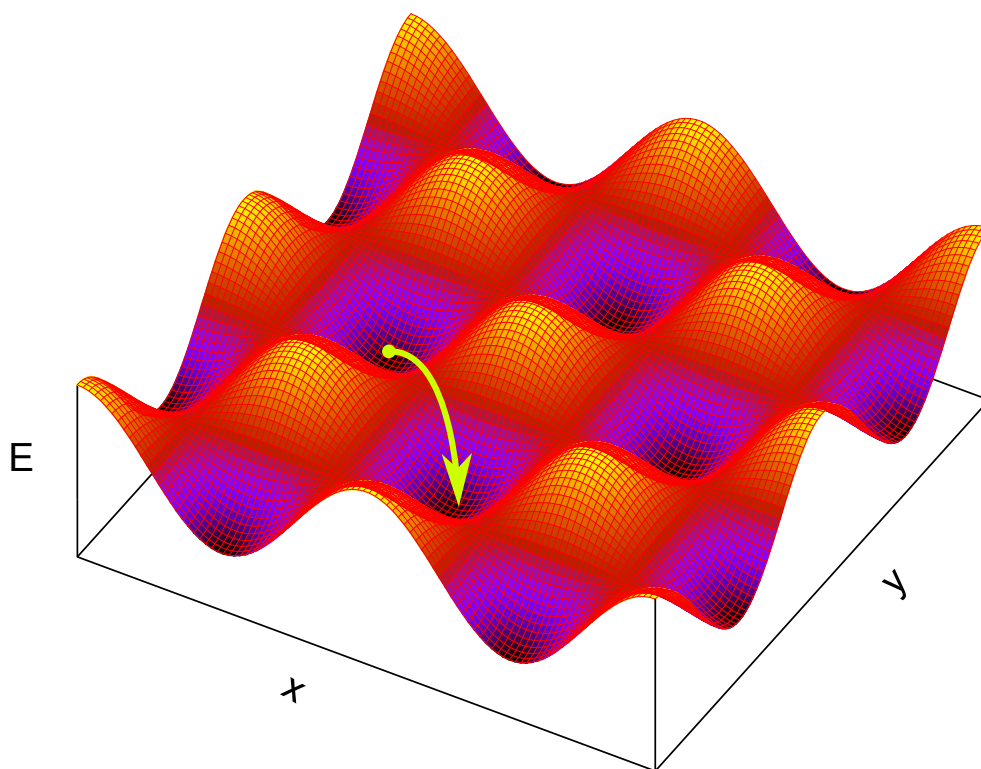
<sup>1</sup>Do češtiny je možno přeložit jako „teorie hustotního funkcionálu“, nicméně kvůli rozšíření anglického názvu se jej bude držet i tato práce.

## 5.1.2 Aplikace ve fyzice povrchů

Ve fyzice povrchů hraje DFT roli zejména při studiu katalytických vlastností povrchů, modelování relaxace povrchu a povrchových rekonstrukcí nebo zkoumání chemisorpce. Výpočty jsou typicky prováděny pro malou skupinu atomů (*supercela*), která spolu s periodickými okrajovými podmínkami reprezentuje celý krystal a jeho povrch. Volba supercely není jednoduchá, protože např. modelování více atomárních vrstev povrchu přináší přesnější výsledky, ale může být mnohem výpočetně náročnější.

DFT byla například úspěšně použita pro určení relaxované atomární struktury povrchu Si(111) s rekonstrukcí  $7 \times 7$  a teoretické potvrzení dnes již akceptovaného modelu *dimer-atom-stacking-fault* [12].

Pro tuto práci je však důležité studium adsorbátů na površích. DFT umožňuje určit vazebnou energii adatomu relativně jednoduchým způsobem: zkoumaný atom je umístěn do blízkosti povrchu supercely a následně je nalezeno minimum funkcionálu energie, přičemž se nechá relaxovat pozice atomu i několik povrchových vrstev. Opakováním postupu pro různé adsorpční pozice získáme povrch potenciální energie (*potential energy surface* – PES). Příkladem výstupu DFT je graf na obr. 5.1.



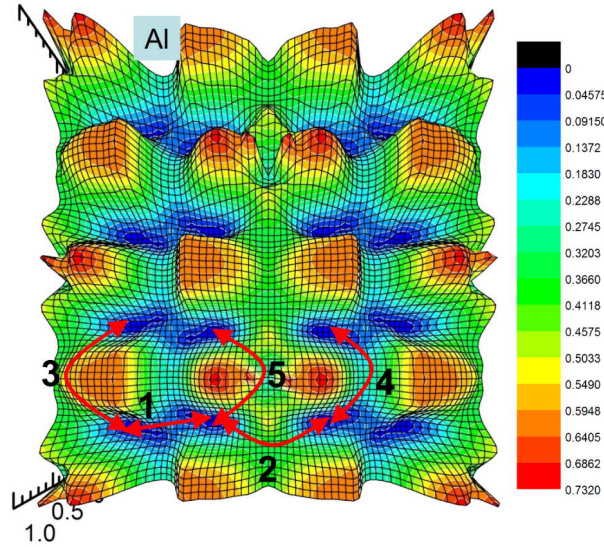
**Obrázek 5.1:** Ilustrace povrchového potenciálu na povrchu (100) kubické plošně centované mřížky. Šipka vyznačuje trajektorii přeskočení mezi dvěma lokálními minimy, které odpovídají pozici „hollow“, přes sedlový bod v pozici „bridge“.

Z povrchu potenciální energie je již možné přímo určit hodnotu difuzní bariéry, jež vystupuje v Arrheniově vztahu 3.1. Např. mezi dvěma sousedními „hollow“ pozicemi lze identifikovat nejsnazší difúzní cestu přes sedlový bod v pozici „bridge“

(viz obr. 5.1). Z průběhu energie atomu podél této trajektorie lze aktivační energii určit na základě harmonické teorie přechodového stavu, která ji aproximuje rozdílem mezi energií v minimu a energií v přechodovém stavu (lokální maximum) [58], jak je  $E_d$  vyznačena na obr. 3.2.

### 5.1.3 Výsledky pro povrch Si(100)

Povrch Si(100) pomocí DFT studovali Albao et al. [3]. Za použití supercely  $4 \times 4$  se šesti atomárními vrstvami získali adsorpční energie pro Al, In a Ga na povrchu s rekonstrukcí  $c(4 \times 2)$ , který odpovídá základnímu stavu, tedy nulové termodynamické teplotě. Výsledná mapa povrchového potenciálu (pro hliník znázorněná na obr. 5.2) umožňuje identifikaci pěti základních difúzních cest mezi hlavními adsorpčními pozicemi na povrchu Si(100)- $c(4 \times 2)$ .



**Obrázek 5.2:** Mapa povrchového potenciálu pro atom hliníku adsorbovaný na povrchu Si(100)- $c(4 \times 2)$ . Vyznačeno je pět nejpravděpodobnějších difúzních drah. Energie je vztažena vůči adsorpční energii v pozici „M“. Převzato z [3]

	Al	In	Ga	
cesta	1 (M-P-M)	0,175	0,272	0,332
	2 (M-H-M)	0,466	0,184	0,324
	3 (M-H-C <sub>u</sub> -H-M)	0,499	0,200	0,416
	4 (M-P-B-P-M)	0,305	0,269	0,283
	5 (M-H-C <sub>d</sub> -H-M)	0,626	0,352	0,569
$E_{\perp}$	0,466	0,272	0,332	
$E_{\parallel}$	0,305	0,269	0,283	

**Tabulka 5.1:** Difúzní bariéry podle Albao et al. [3] pro dráhy 1–5 jak jsou vyznačeny na obr. 5.2 spolu s efektivními bariérami pro difúzi v kolmém a rovnoběžném směru vůči Si dimerovým řadám. Hodnoty jsou uvedeny v elektronvoltech.

Hodnoty difúzních bariér jsou pro tři zkoumané kovy shrnuty v tabulce 5.1. Efektivní aktivační energie pro migraci podél a kolmo na dimerové řádky Si ( $E_{\parallel}$

a  $E_{\perp}$ ) určíme následovně: pro pohyb kolmo na dimerové řady jsou k dispozici dráhy 1 a 2,  $E_{\perp}$  bude tedy rovna vyšší z těchto dvou bariér. Pro difúzi v rovnoběžném směru bude dominovat dráha 4, protože vede středem dimerové řady, zatímco pohyb mezi dvěma sousedními dimerovými řadami (střídavým použitím drah 3 a 5) vyžaduje překonání vysoké bariéry pro přeskok mezi dvěma Si atomy v dolní poloze.

## 5.2 Kinetic Monte Carlo

Kinetic Monte Carlo (KMC) je metoda zkoumání časového vývoje systému pomocí počítačové simulace. Patří do rodiny metod Monte Carlo, které využívají náhodných čísel k řešení problémů ve fyzice a v matematice.

Typická trajektorie adatomu na povrchu krystalu se skládá z mnoha vibračních kmitů v jedné adsorpční pozici a občasných změn stavu reprezentovaných přesunem atomu do sousední pozice. Na rozdíl od molekulární dynamiky (MD), která rovněž simuluje časový vývoj systému atomů, se KMC nezaměřuje na přesné trajektorie jednotlivých atomů, ale jen na změny stavu systému jako celku. Díky tomu KMC dosahuje mnohem vyšších simulačních časů – řádově sekundy a více, zatímco MD je schopna sledovat vývoj systému jen v řádu nanosekund až mikrosekund [66].

### 5.2.1 Postup při simulaci

KMC simulace se realizuje na mřížce adsorpčních pozic se symetrií odpovídající zkoumanému povrchu. Každá adsorpční pozice může obsahovat nejvýše jeden objekt (např. atom, defekt). Nejčastěji uvažované události na povrchu, které mění stav systému, jsou depozice adatomu, depozice defektu nebo přeskok adatomu do sousední pozice. Každé události je přiřazena četnost výskytu, která je pro migraci atomů dána arrheniovským vztahem (3.1), kde efektivní bariéra může záviset na aktuálním okolí atomu i na směru přeskoků.

Při samotné simulaci se nejčastěji postupuje podle tzv. Bortz-Kalos-Lebowitzova algoritmu (BKL)[10]. Nejdříve se náhodně vybere událost  $i$  s pravděpodobností úměrnou její frekvenci  $r_i$ . Po provedení události jsou případně přepočítány frekvence  $r_i$  a následně je celkový čas  $t$  navýšen o náhodný přírůstek  $\Delta t$  s exponenciálním rozdělením:

$$\Delta t = -\frac{1}{R} \ln(\gamma), \quad (5.3)$$

kde  $R = \sum_i r_i$  a  $\gamma$  je náhodné číslo rovnoměrně rozdělené na intervalu (0,1). Jakmile celkový čas  $t$  překročí předem nastavenou hodnotu  $t_{max}$ , simulace se ukončí a výstupem je konfigurace adatomů na povrchu.

### 5.2.2 Srovnání s experimentem

KMC simulace sama o sobě nedokáže určit žádné fyzikální parametry – ty jsou totiž jejím vstupem. Výsledky získané simulací je proto nutno srovnat s experimentálními daty a pokud dojde ke shodě, je možno prohlásit, že daná sada parametrů je správná v rámci modelových předpokladů. Charakteristik, které lze srovnávat, je celá řada, nicméně nejlépe morfologii vrstvy vystihuje škálovaná ostrůvková

distribuční funkce (kapitola 3.3.3). Mezi další používané charakteristiky patří střední velikost ostrůvku nebo počet ostrůvků, které jsou vázány k defektu.

Vstupní parametry simulace se mění tak dlouho, než dojde k uspokojivé shodě s experimentem. Typicky se volí nejvýše dva volné parametry, aby bylo možné oba měnit s rozumným krokem a množství simulací nepřesáhlo únosnou mez. V případě studia povrchové difúze bývají těmito parametry difúzní bariéry  $E_{\perp}$  a  $E_{\parallel}$ , přičemž za pokojové teploty se frekvenční prefaktor na základě vztahu 3.2 volí roven  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , což je přibližně vibrační frekvence mřížky. Toto zjednodušení, které platí za předpokladu zanedbatelné změny entropie v přechodovém stavu, je nutné, protože při konstantní teplotě nelze odlišit vliv prefaktoru a difúzní bariéry na mobilitu.

### 5.2.3 Výsledky pro povrch Si(100)

Růst na povrchu Si(100) zkoumali pomocí KMC Javorský et al. pro indium [35] a Albao et al. pro gallium [1]. Obě skupiny použily podobný algoritmus, ale Javorský et al. se zaměřili především na růst řetízků na C-defektech, zatímco Albao et al. C-defekty vůbec neuvažovali, což ovšem pro gallium nehraje zásadní roli [38, 2]. Ukázalo se, že oba zkoumané kovy vykazují monotónně klesající škálovanou ostrůvkovou distribuční funkci, což bylo pro indium vysvětleno odpojováním jednotlivých atomů z konce řetízků během růstu. Fitováním charakteristik vrstev dospěly obě skupiny k hodnotám difúzních bariér, které shrnuje tabulka 5.2. Pro gallium jsou optimální hodnoty bariér silně anizotropní, nicméně autoři poznamenávají, že i další kombinace, např.  $E_{\perp} = E_{\parallel} = 0,65 \text{ eV}$ , vedou k uspokojivé shodě s experimentem.

	In	Ga
$E_{\perp}$	$0,61 \pm 0,07$	0,40
$E_{\parallel}$	$0,62 \pm 0,03$	0,81
Zdroj	[35]	[1]

**Tabulka 5.2:** Difúzní bariéry získané pomocí KMC pro růst india a gallia na povrchu Si(100). Hodnoty jsou uvedeny v elektronvoltech.

## 5.3 Přímé pozorování difúze

Experimentálně nejnáročnější metodou určení difúzních bariér je přímé pozorování migrace adatomů na povrchu a určení doby života adatomů v adsorpčních pozicích. Pro tento účel se využívá skenovacího tunelového mikroskopu, který dokáže pracovat v širokém rozsahu teplot a umožňuje dosáhnout atomárního rozlišení povrchu.

### 5.3.1 Teplotní rozsahy

Pořízení jednoho STM snímku v módu konstantního proudu trvá řádově minutu, takže je třeba povrch dostatečně ochladit, čímž dojde ke snížení mobility adatomů

tak, že ze dvou po sobě jdoucích snímků bude možné určit dobu pobytu adatomu v adsorpční pozici.

Použitím teoreticky spočítaných hodnot difúzních bariér z tabulky 5.1 a frekvence přeskoků  $\Gamma$  podle Arrheniova vztahu 3.1 dostáváme potřebnou teplotu v rozsahu přibližně 90–160 K.

Nechť  $T_0$  je doba pořízení jednoho STM snímku a  $\tau = \Gamma^{-1}$  je střední doba pobytu adatomu v adsorpční pozici. Porovnáním hodnot  $T_0$  a  $\tau$  dostáváme tři režimy zobrazení difúze pomocí STM:

1.  $\tau > T_0$ . V tomto případě je možné na sekvenci STM snímků rozlišit jednotlivé přeskoky adatomů.
2.  $\tau < T_0$ . Stále je možné rozlišit jednotlivé migrující adatomy, ale mezi dvěma snímky dochází k více než jednomu přeskoku.
3.  $\tau \ll T_0$ . Adatomy migrují tak rychle, že se na STM snímku zobrazí jen jako rozmazané fragmenty.

### 5.3.2 Zpracování dat

Ukazuje se, že vhodným způsobem lze při zpracování využít data pořízená ve všech třech výše popsáných režimech [57], což je klíčové pro získání závislosti doby života v adsorpční pozici na teplotě.

1. Rozlišení jednotlivých přeskoků umožňuje sestavení histogramu doby pobytu adatomu v adsorpční pozici. Protože přeskoky jsou poissonovský proces a pravděpodobnost nalezení adatomu v dané adsorpční pozici s časem exponenciálně klesá [54]:

$$P(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.4)$$

stačí pro určení doby života  $\tau$  nafitovat získaný histogram na tuto závislost.

2. Pokud dokážeme sledovat jednotlivé atomy, můžeme pohyb každého z nich považovat za náhodnou procházku. Adatom mezi dvěma STM snímky vykoná v průměru  $\bar{N} = T_0/\tau$  přeskoků, přičemž každý z nich má dvě možné realizace, které odpovídají např. přeskoku vlevo a přeskoku vpravo. Na každém snímku pozorujeme posun  $n = \sum_{i=1}^{\bar{N}} a_i$  adsorpčních pozic, kde  $a_i \in \{-1, +1\}$  jsou náhodné realizace. Pro takovýto složený proces lze použít větu o disperzi, která udává vztah pro rozptyl:

$$\text{var } n = \bar{a}^2 \text{var } N + \bar{N} \text{var } a, \quad (5.5)$$

který se v tomto případě zjednodušuje tím, že  $\bar{a} = 0$  a  $\text{var } a = 1$ . Po dosazení za  $\bar{N}$  dostáváme:

$$\tau = \frac{T_0}{\text{var } n}. \quad (5.6)$$

Dobu života lze tedy zjistit vytvořením histogramu realizací  $n$  (počet adsorpčních pozic, o které se adatom posunul mezi dvěma snímky) a určením rozptylu.

3. Určením počtu STM řádků, které tvoří rozmazaný fragment atomu, dokážeme při známé skenovací rychlosti zjistit dobu, kterou adatom pobyl v aktuální adsorpční pozici.

Výše uvedené postupy počítají jen s jednodimenzionálním pohybem adatomu, což je v podstatě případ anizotropních difúzních bariér, kdy převládají přeskoky v jednom směru. Pokud nastávají přeskoky podél dvou os, lze každý směr vyhodnotit nezávisle, případně odhadnout bariéru pro „pomalejší“ směr porovnáním četnosti s „rychlejší“ směrem, pokud budeme uvažovat shodný prefaktor. Naopak v případě silné anizotropie, kdy se adatom pohybuje výhradně podél jedné osy, lze k zobrazení povrchu s výhodou použít metodu tzv. *line scanů* a zvýšit tak efektivní rychlost skenování až 1000-krát [39].

Jakmile je určena závislost doby života  $\tau$  na teplotě  $T$ , získáme difúzní parametry  $E_d$  a  $\nu$  zlogaritmováním vztahu 3.1:

$$\ln \tau = \frac{E_d}{k_B} \frac{1}{T} - \ln \nu \quad (5.7)$$

a lineární regresí závislosti podle  $1/T$ . Tento postup na rozdíl od jiných metod umožňuje určit i frekvenční prefaktor, jehož vliv na mobilitu může být značný.

### 5.3.3 Výsledky pro povrch Si(100)

Nedávno byl publikován první článek zabývající se přímým pozorováním difúze kovů na povrchu Si(100). Setvín et al. [57] pozorovali atomy india v teplotním rozsahu 30–130 K za použití komerčního Omicron VT STM ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Zjistili, že hrot STM má velký vliv na mobilitu adatomů. Pro nižší teploty a vyšší tunelové proudy pozorovali téměř výhradně přeskoky aktivované hrotem a teprve po snížení tunelového proudu na 25 pA byli schopni nasbírat dostatek dat pro určení frekvence teplotně aktivovaných přeskoků. Výsledkem jsou hodnoty difúzních bariér pro indium na Si(100)-c(4×2):  $E_{\parallel} = (0,26 \pm 0,06)$  eV,  $E_{\perp} = (0,28 \pm 0,07)$  eV a frekvenční prefaktor  $\nu = 4 \times 10^{(11 \pm 2)} \text{ s}^{-1}$ .

## 5.4 Porovnání výsledků metod

Srovnáním experimentálně určených bariér z kapitoly 5.3.3 s hodnotami pro indium v tabulce 5.1 dostáváme mimořádně dobrou shodu s DFT výpočty. Naopak metoda KMC produkuje úplně odlišné hodnoty  $E_{\perp} \approx E_{\parallel} \approx 0,6$  eV (tab. 5.2), které jsou oproti těm experimentálně určeným více než dvojnásobné. Podobnou neshodu vykazují i další hodnoty určené pomocí KMC simulací. Pro odlišnost těchto výsledků existuje několik možných vysvětlení.

Nízkoteplotní experiment i DFT pracují s povrchovou rekonstrukcí c(4×2) a podmínky při teplotě okolo 100 K jsou podobné jako při základním stavu, ve kterém jsou prováděny DFT výpočty. Oproti tomu experimentální data použitá při fitování parametrů KMC simulací jsou pořízena za pokojové teploty s rekonstrukcí povrchu 2×1. Dá se očekávat, že fázový přechod mezi rekonstrukcemi c(4×2) a 2×1, který nastává při teplotě okolo 200 K, způsobí kvalitativní změnu mobility adatomů na povrchu, tedy frekvenci přeskoků při nízké teplotě není možné extrapolovat na pokojovou teplotu jen za použití Arrheniova vztahu.



Sanders et al. [55] uvádějí, že statické difúzní bariéry odečtené z mapy povrchového potenciálu nemusejí nutně odpovídat dynamickým difúzním bariérám, které určují mobilitu adatomů. Pro migraci Ag atomů na povrchu Ag(111) dospěli za použití molekulární dynamiky k tomu, že dynamická difúzní bariéra je až  $2,5\times$  vyšší než statická bariéra odečtená z PES. Ačkoliv autoři uvádějí, že toto by se nemělo týkat povrchů (100) kubické plošně centrované mřížky, rekonstruovaný povrch Si(100)- $2\times 1$  se vyznačuje překlápěním dimerových párů, což by podporovalo odlišnost dynamické difúzní bariéry od statického povrchu Si(100)-c( $4\times 2$ ).

Vliv vibrací mřížky na povrchovou difúzi zkoumali Kürpick et al. [43]. Pomocí ab-initio výpočtů zjistili, že zvýšení teploty povrchu Cu(100) a Ag(100) ze 300 K na 600 K vede k nárůstu vibrační entropie, což se projeví snížením frekvenčního prefaktoru o 2 řády. Vliv vibrací by pro povrch Si(100)- $2\times 1$  mohl být ještě markantnější.

M. Setvín [56] navrhuje, že zdánlivý nárůst difúzních bariér by se dal vysvětlit i přítomností repulsivní interakce mezi indiovými atomy, která by zabraňovala nukleaci nových ostrůvků. Indiové adatomy by mohly získat elektrický náboj interakcí s křemíkovým substrátem, protože hustota volných nositelů náboje je u křemíku za pokojové teploty mnohem vyšší než při 100 K.

# 6. Studium systému Al/Si(100) pomocí KMC

Unikátní vlastnosti, které vykazuje hliník při růstu na povrchu Si(100), jsem nejprve studoval pomocí metody Kinetic Monte Carlo.

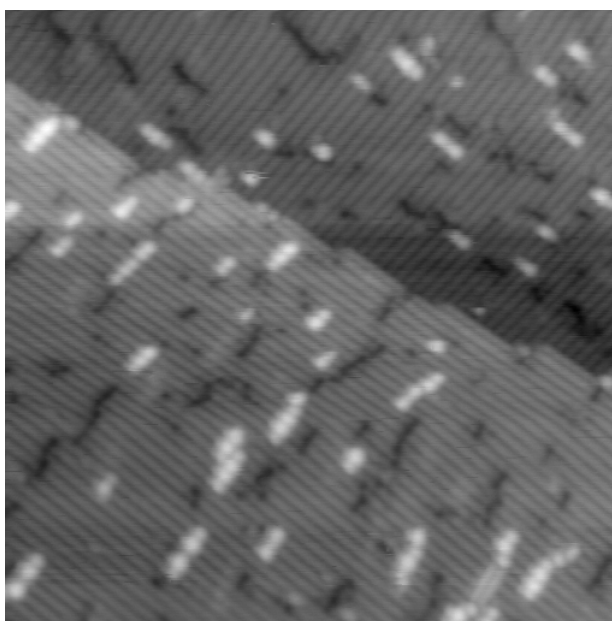
## 6.1 Experiment

Měření bylo provedeno na UHV aparatuře vybavené skenovacím tunelovým mikroskopem na Katedře fyziky povrchů a plazmatu MFF UK. Tato aparatura umožňuje studium tenkých vrstev připravených za pokojové teploty, takže pro získání vhodných experimentálních dat pro KMC simulace postačuje.

### 6.1.1 Postup při měření

Hrot STM byl nejprve vyčištěn opakovaným elektronovým bombardem při napětí na hrotu +700 V a emisním proudu přibližně 100  $\mu\text{A}$ . Jako substrát by použit křemíkový vzorek typu n dopovaný Sb s měrným odporem  $\leq 0,014 \Omega\text{cm}$ . Rekonstrukce  $2\times 1$  byla připravena rychlým zahřátím vzorku na 1200  $^{\circ}\text{C}$ , kdy tlak v systému nepřekročil  $8,0 \times 10^{-8} \text{Pa}$ . Poté byl vzorek nechán vychladnout na pokojovou teplotu.

Hliník byl deponován z bor-nitridového kelímku zahříváného wolframovou spirálou při proudu 9,0 A po dobu 6 minut. Mezi depozicí a prvními STM snímky povrchu uplynulo nejméně 2,5 hodiny, což je doba nutná k relaxaci povrchu a ustálení teplotního driftu.



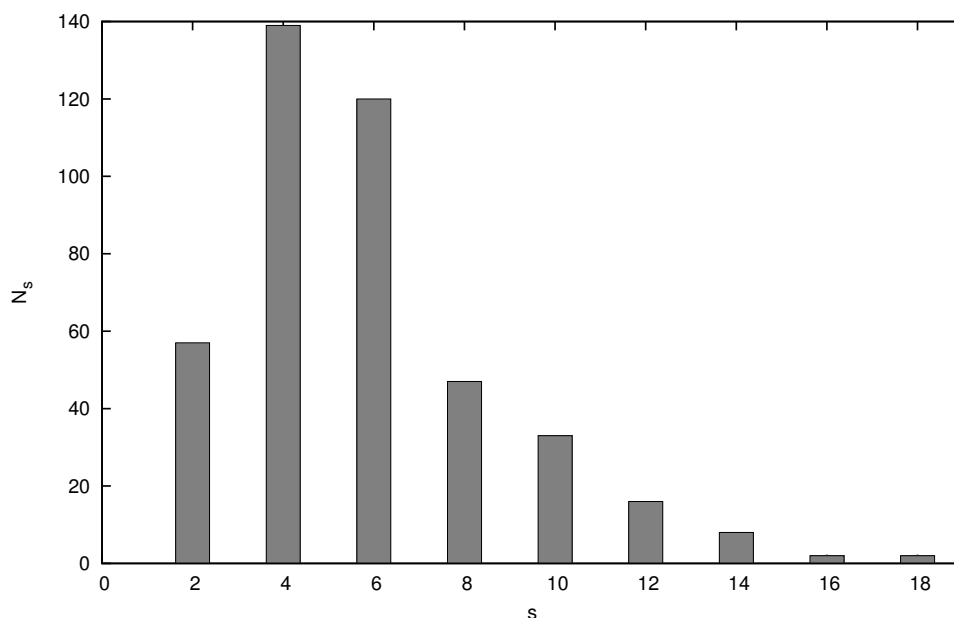
**Obrázek 6.1:** STM snímek  $40\times 40 \text{nm}^2$  povrchu Si(100)- $2\times 1$  získaný při napětí na hrotu  $-2,3 \text{V}$  a tunelovém proudu 300 pA. Na povrchu je deponováno 0,0188 ML hliníku.

Sada STM snímků povrchu byla pořízena při napětí na hrotu  $-2,3$  V a tunelovém proudu  $300$  pA. Tlak v systému během skenování nepřekročil  $5,0 \times 10^{-9}$  Pa. Na povrchu jsem kromě Al řetězců pozoroval relativně vysoké množství dimerových vakancí (viz obr. 6.1). Celkem 10 snímků o rozměrech přibližně  $40 \times 40$  nm<sup>2</sup> jsem vybral pro následné statistické zpracování. Pokrytí Al bylo na základě snímků stanoveno na  $\theta = (0,0188 \pm 0,0002)$  ML.

### 6.1.2 Zpracování výsledků

Statistickým zpracováním celkem 427 hliníkových řetězců jsem získal histogram rozdělení velikosti ostrůvků, jenž je znázorněn na obr. 6.2. Přeskálováním obou os podle vztahu 3.3.3 lze jednoduše získat škálovanou ostrůvkovou distribuční funkci, která bude rovněž monomodální. Střední velikost ostrůvku je  $\langle s \rangle = 5,79 \pm 0,04$ .

Dalším parametrem, který jsem na STM snímcích sledoval, byl počet diagonálních napojení řetězců, tzv. kolen, která jsou popsána v kapitole 4.2.1. Výskyt kolen na jednu adsorpční pozici jsem určil jako  $\theta_k = (5,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$  ML.



**Obrázek 6.2:** Histogram rozdělení velikosti ostrůvků podle počtu atomů  $s$ . Celkový počet zpracovaných ostrůvků je 427.

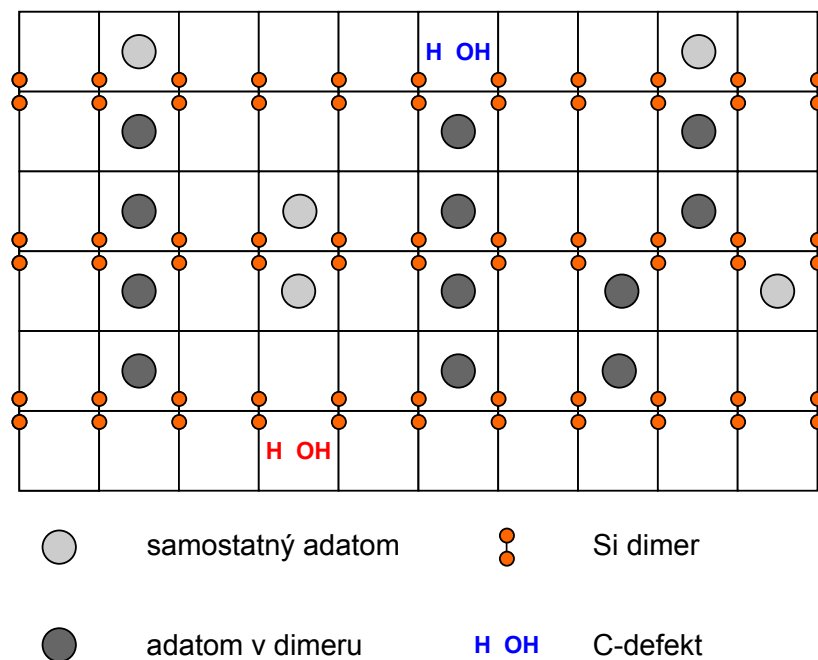
## 6.2 Simulace

Pro porovnání s experimentálními daty jsem vytvořil v jazyce C++ program implementující KMC simulaci podle BKL algoritmu, jak je popsán v sekci 5.2.1.

### 6.2.1 Detaily modelu

Povrch Si(100) jsem modeloval jako matici adsorpčních pozic s periodickými okrajovými podmínkami. Každá adsorpční pozice může obsahovat adatom nebo C-defekt. Adatomy jsem dále rozlišil na ty, které jsou vázané v dimeru, a na

samostatné adatomy – to je důležité kvůli odlišné energii vazby mezi oběma druhy. Příklad mřížky adsorpčních pozic použité při simulaci je znázorněn na obrázku 6.3, který také zachycuje různé způsoby, kterými se mohou objekty na povrchu k sobě vázat.



**Obrázek 6.3:** Ukázka modelu povrchu Si(100) použitého pro KMC simulaci. Znázorněny jsou čtyři ostrůvky (zleva): řetězec s lichým koncem, dva samostatné atomy vázané na opačných stranách Si dimerového řádku, řetězec vázaný na C-defekt a diagonální vazba řetízků, tzv. „koleno“. Barevně jsou odlišeny C-defekty vázané k horní straně Si dimerového řádku (modře) a k dolní straně (červeně).

Uspořádání objektů na mřížce může měnit deset možných událostí: depozice adatomu, depozice defektu a přeskoky vlevo, nahoru, vpravo nebo dolů odlišené pro samostatné atomy a atomy v dimeru. Frekvence přeskoků pro daný atom závisí na jeho nejbližších sousedech, protože vazba s nimi efektivně zvyšuje energetickou bariéru pro migraci.

Pro generování náhodných čísel jsem použil generátor zvaný Mersenne Twister, který jeho autoři přímo navrhují pro využití v Monte Carlo simulacích [45]. Mezi jeho výhody patří velká perioda  $2^{19937} - 1$ , rychlost a dobré statistické vlastnosti. Náhodných čísel se využívá ve většině kroků simulace: k určení náhodného místa pro depozici adatomu nebo C-defektu, k výběru události, adatomu, který vykoná přeskok, a k určení časových přírůstků podle vztahu 5.3.

## 6.2.2 Vstupní parametry

Simulace má celou řadu fyzikálních vstupních parametrů, které lze rozdělit na dvě skupiny. V první skupině jsou parametry, které jsou při experimentu známé nebo snadno měřitelné. Mezi ně patří např. teplota, depoziční rychlosti, doba depozice, množství defektů na povrchu atd. Na druhé straně jsou mikroskopické parametry, jejichž hodnoty lze často jen odhadnout a mohou sloužit jako volné parametry

parametr	popis	hodnota
$T$	termodynamická teplota povrchu	300 K
$R_a$	rychlost depozice kovu	$5,2 \times 10^{-5}$ ML/s
$R_{cd}$	rychlost depozice C-defektů	0 ML/s
$C_{cd}$	počáteční pokrytí povrchu C-defekty	$1 \times 10^{-4}$ ML
$t_{dep}$	doba depozice kovu	360 s
$t_{relax}$	doba relaxace povrchu po depozici	9000 s
$E_{\perp}$	difúzní bariéra ve směru kolmo na Si dimerové řádky	0,50 eV až 0,85 eV
$E_{\parallel}$	difúzní bariéra ve směru rovnoběžně s Si dimerovými řádky	0,50 eV až 0,85 eV
$\nu_{\perp}$	frekvenční prefaktor v kolmém směru	$1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
$\nu_{\parallel}$	frekvenční prefaktor v rovnoběžném směru	$1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
$E_{dd}$	vazebná energie mezi dvěma adatomy v dimeru	1,1 eV
$E_{ss}$	vazebná energie mezi dvěma samostatnými adatomy sousedícími přes Si řádek	$E_{sd}$
$E_{sd}$	vazebná energie mezi samostatným adatomem a adatomem v dimeru	0,17 eV až 0,28 eV
$E_{diag}$	vazebná energie mezi dvěma adatomy sousedícími diagonálně přes Si řádek	0,08 eV až 0,17 eV
$E_{cd}$	vazebná energie mezi kovovým adatomem a C-defektem	0 eV
$E_{lat}$	vazebná energie mezi dvěma adatomy sousedícími ve směru Si dimerových řádků	-0,8 eV

**Tabulka 6.1:** Fyzikální vstupní parametry simulace.

simulace. Sem patří zejména vazebné energie mezi jednotlivými objekty, difúzní bariéry a frekvenční prefaktory.

Všechny fyzikální parametry simulace shrnuje tabulka 6.1, která zároveň udává hodnoty, které byly při všech simulacích použity.

Parametry v horní části mají výchozí hodnotu danou podmínkami při experimentu, zatímco mikroskopické parametry v dolní části jsem nastavil podle kvalitativních rysů experimentálních STM snímků a znalostech, které byly o hliníkových řetězcích na Si(100) doposud zjištěny.

Hodnoty difúzních bariér  $E_{\perp}$  a  $E_{\parallel}$  určují mobilitu adatomů, která je pro vznik ostrůvků na povrchu klíčová, jak bylo nastíněno v kapitole 3.3.2. Budou to tedy první dva volné parametry simulace.

Aby na povrchu vůbec řetězce vznikaly, musí být vazebná energie  $E_{dd}$  dostatečně vysoká. Protože jsou Al řetězce za pokojové teploty stabilní, měla by její hodnota prakticky znemožnit odpojení adatomu z dimerového páru. Brocks et al. [11] uvádějí její velikost pro hliník jako 1,1 eV.

Naopak energie  $E_{ss}$  a  $E_{sd}$  by měly být relativně nízké, což odpovídá faktu, že nejsou pozorovány žádné liché konce hliníkových řetězců. Zejména hodnota  $E_{sd}$  bude mít značný vliv na vzniklou vrstvu, protože určuje dobu života „lichého konce“, který je místem, kde řetězec roste. Energie  $E_{ss}$  takový vliv nemá a pro jednoduchost jsem její hodnotu položil rovnu  $E_{sd}$ , přičemž  $E_{sd}$  je dalším volným

parametrem.

Existence kolen byla umožněna zavedením kladné vazebné energie  $E_{diag}$  mezi adatomy vázanými diagonálně na opačných stranách téhož Si dimerového řádku. Hodnota  $E_{diag}$  má rovněž velký vliv na růst, protože efektivně zvětšuje „záchyťovou oblast“ konce řetězce. Bude tedy čtvrtým volným parametrem.

Vliv defektů na růst jsem omezil na interakci adatomů s C-defektem reprezentovanou energií  $E_{cd}$ . Dimerové vakance pouze blokují adsorpční pozice na povrchu, a tak jsem je pro zjednodušení neuvažoval. Protože při experimentu s hliníkem nebyly pozorovány žádné řetězce vázané na C-defektech, položil jsem  $E_{cd}$  v souladu s dříve publikovanými výsledky [3] rovno nule. C-defekty jsem v modelu ponechal hlavně z důvodu obecné použitelnosti: pokud by se totiž simulace týkala např. india, měla by vazebná energie  $E_{cd}$  hodnotu vyšší než  $E_{dd}$ , protože indiové adatomy se k C-defektu vážou stabilně [35]. Přestože se hliník na C-defekty nemůže vázat, je jejich přítomností na povrchu ovlivněn, protože každý C-defekt blokuje jednu adsorpční pozici.

Kovové řetězce na povrchu Si(100)-2×1 rostou s rozestupy alespoň dvou mřížových konstant, což jsem zohlednil zavedením laterální repulsivní interakce realizované zápornou vazebnou energií  $E_{lat}$ , jejíž hodnotu jsem zvolil  $-0.8$  eV, protože vyjma zamezení růstu dvou řetězků vedle sebe nijak růstové charakteristiky neovlivňuje.

### 6.2.3 Optimalizace

Pro zrychlení běhu simulace a snížení paměťové náročnosti jsem použil několik optimalizací.

Aby bylo možné rychle určit frekvence přeskoků v jednotlivých směrech, je na začátku běhu simulace vytvořen tzv. *katalog frekvencí* [66], který obsahuje frekvence přeskoků  $\Gamma_c$  pro všechny možné konfigurace  $c$  nejbližších sousedů za použití hodnot difúzních bariér a vazebných energií. V průběhu simulace je pro každý adatom uložena konfigurace jeho nejbližších sousedů. Frekvence události  $i$  je potom dána vztahem:

$$r_i = \sum_{c \in P_i} n_c \Gamma_c, \quad (6.1)$$

kde  $n_c$  je celkový počet adatomů v konfiguraci  $c$  a suma probíhá přes množinu  $P_i$  všech konfigurací, ve kterých je událost  $i$  uskutečnitelná (tedy např. pro přeskok vlevo pokud je adsorpční pozice vlevo volná).

Další použitá optimalizace plyne z toho, že pracujeme s malými pokrytími (méně než 0,05 ML), takže mřížka adsorpčních pozic představuje tzv. řídkou matici, protože většina pozic je prázdných. Takovou matici lze úsporně uložit v souřadnicovém formátu  $(i, j, a_{ij})$  výčtem všech nenulových prvků  $a_{ij}$ . Aby bylo možné rychle určit obsah určité adsorpční pozice, je pro přístup k hodnotám v matici využita tzv. hashovací tabulka, která umožňuje vyhledat prvek podle klíče  $(i, j)$  v konstantním čase [14]. V tomto kompaktním formátu se typicky celá matice vejde do vyrovnávací paměti procesoru, čímž by mělo dojít k výraznému zvýšení výkonu.

Profilování běhu programu prozradilo, že podstatnou část času (téměř 40%) stráví simulace výpočtem vztahu 6.1, který představuje několik set operací s plovoucí desetinnou čárkou za každý krok simulace. Zde jsem využil faktu,

že ne každá událost má za následek změnu některé z hodnot  $n_c$  (např. přeskok osamělého adatomu nezmění konfiguraci sousedů žádného objektu na povrchu), takže je možné staré hodnoty  $r_i$  uchovávat a přepočítávat je jen tehdy, je-li to potřeba.

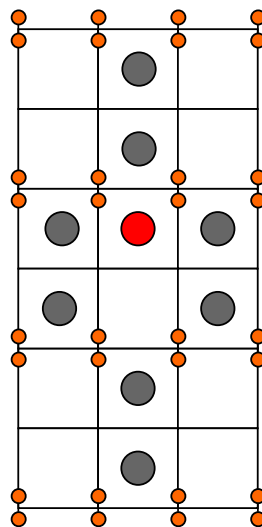
Po doběhnutí simulace je k rozpoznání ostrůvků na povrchu použit efektivní Hoshen–Kopelmanův algoritmus popsany v [30]. Dva řetězce spojené kolenem jsou považovány za součást téhož ostrůvku.

## 6.2.4 Problém nízké bariéry

Při daném výpočetním výkonu je dosažitelný simulační čas určen hodnotou nejnižší bariéry v systému. Pokud je tato bariéra příliš nízká, jsou časové kroky malé a simulace poběží pomalu. Votter tento jev nazývá problémem nízké bariéry [66].

Výše popsany model KMC simulace může trpět problémem nízké bariéry, pokud dojde k uvěznění adatomu mezi řetízky, jak je naznačeno na obr. 6.4. Repulsivní laterální interakce má v tomto případě za následek extrémně vysokou frekvenci přeskoků v oblasti, ze které nemůže adatom uniknout. Dochází tak k efektivnímu zastavení simulace, protože v každém jejím kroku se bude pohybovat jen jediný adatom.

K vyřešení tohoto problému jsem použil heuristický mechanismus pro detekci uvězněných adatomů. V případě, že je existence takového adatomu zjištěna, je adatom z povrchu odstraněn a místo něj je deponován nový adatom na náhodné místo na povrchu. Protože uvězněné adatomy se kvůli repulsivní interakci nemohou navázat k žádnému řetízku, neovlivňují ostrůvkovou distribuční funkci, takže by tento postup neměl negativně ovlivnit fyzikální správnost simulace. Kromě toho k uvěznění adatomu dochází při nízkých hodnotách vazebné energie  $E_{diag}$  jen výjimečně.



**Obrázek 6.4:** Problém nízké bariéry: adatom uvězněný mezi řetězci.

Protože uvězněné adatomy se kvůli repulsivní interakci nemohou navázat k žádnému řetízku, neovlivňují ostrůvkovou distribuční funkci, takže by tento postup neměl negativně ovlivnit fyzikální správnost simulace. Kromě toho k uvěznění adatomu dochází při nízkých hodnotách vazebné energie  $E_{diag}$  jen výjimečně.

## 6.3 Fitování parametrů

Při všech simulacích byly použity vstupní parametry podle tabulky 6.1 a čtvercová mříž  $1000 \times 1000$  adsorpčních pozic. Všechny získané charakteristiky vznikly zprůměrováním několika běhů simulace s různě inicializovaným generátorem náhodných čísel. Statistická chyba simulovaných charakteristik byla mnohem nižší než experimentální chyba.

Protože jsem měl k dispozici jen omezené výpočetní prostředky, nebylo možné prohledávat celý čtyřrozměrný prostor volných parametrů, ale omezil jsem se na okolí vytipovaných bodů a čtveřici proměnných jsem rozdělil na dvě dvojice

$(E_{\perp}, E_{\parallel})$  a  $(E_{sd}, E_{diag})$ , přičemž pro danou sadu simulací byla vždy jedna dvojice konstantní a druhá se fitovala.

Jako měřítko shody simulace a experimentu jsem vzal tři ukazatele: střední velikost ostrůvku, počet kolen na jednu adsorpční pozici a škálovanou ostrůvkovou distribuční funkci. Rozdíl distribučních funkcí jsem číselně vyjádřil jako součet čtverců rozdílů funkčních hodnot v devíti testovacích bodech za použití kubické spline interpolační křivky.

Tyto tři ukazatele shody simulace a experimentu jsem složil dohromady do „fitovací funkce“ tak, že jsem vypočetl jejich váženou sumu. Váhy byly voleny tak, aby rozdíl jedné standardní odchylky od experimentu odpovídal navýšení fitovací funkce o 1. Váhu rozdílu distribučních funkcí jsem stanovil jako 10, aby příspěvek k fitovací funkci byl řádově shodný s ostatními ukazateli a přechod charakteru distribuční funkce od monomodálního k monotónně klesajícímu byl dostatečně penalizován.

### 6.3.1 Počáteční aproximace

Při fitování jsem na začátek zvolil hodnotu vazebné energie  $E_{sd} = 0,23$  eV, pro kterou jsem na základě testovacích simulací věděl, že ostrůvková rozdělovací funkce je ve velkém rozsahu hodnot difúzních bariér monomodální. Hodnotu energie  $E_{diag}$  jsem položil rovnu 0,11 eV, k čemuž na základě ab-initio výpočtů dospěla skupina prof. Jurczyszyna z Wroclawi, se kterou naše skupina komunikuje. Jedná se o předběžné výsledky, které ještě nebyly publikovány.

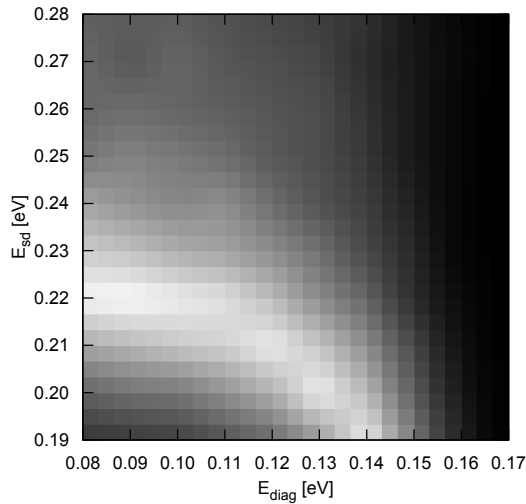
Zkoušením různých hodnot difúzních bariér jsem dospěl k relativně dobré shodě s experimentem pro  $E_{\perp} = 0,60$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV. Při těchto hodnotách bylo pokrytí kolony  $5,5 \times 10^{-4}$  ML a střední velikost ostrůvku 6,0, což je sice o čtyři standardní odchylky více než při experimentu, nicméně pro první aproximaci jde o dostatečnou shodu, kterou jsem se mohl pokusit vylepšit fitováním.

### 6.3.2 Vazebné energie

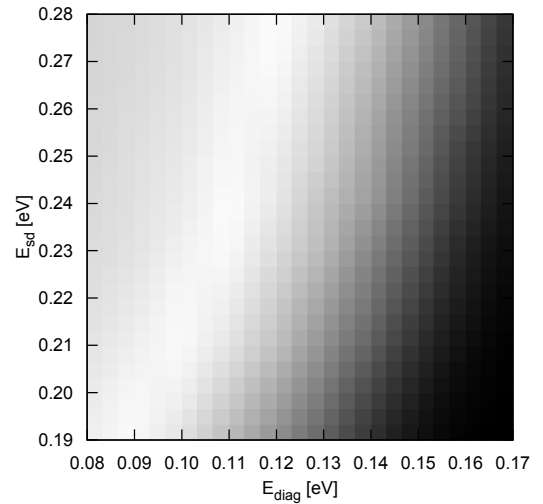
Při další sadě simulací jsem zafixoval difúzní bariéry na hodnotách určených v předchozím kroku (0,60 eV a 0,80 eV) a měnil jsem vazebné energie:  $E_{sd}$  v rozsahu od 0,19 eV do 0,28 eV a  $E_{diag}$  v rozsahu 0,08 eV až 0,17 eV, v obou případech s krokem 0,01 eV. Tyto rozsahy jsem zvolil z toho důvodu, že při energiích  $E_{diag}$  pod 0,08 eV se na povrchu kolony téměř nevyskytují a nad 0,17 eV začínají růst převážně dvoudimenzionální ostrůvky. Interval  $E_{sd}$  byl zvolen s ohledem na očekávanou střední velikost ostrůvku a také vzhledem k faktu, že pro hodnoty nad 0,28 eV se na povrchu vyskytuje značné množství řetězců s lichým počtem atomů, což je v rozporu s experimentálními zjištěními.

Výsledky simulací jsou znázorněny na obr. 6.5 ve formě dvourozměrných map, kde světlejší odstíny indikují lepší shodu simulace a experimentu a tmavší odstíny horší shodu. Škálovaná ostrůvková distribuční funkce je monomodální s výjimkou hraničních hodnot  $E_{sd}$  a velkých hodnot  $E_{diag}$ . Oblasti shody střední velikosti ostrůvku a množství kolen se protínají v okolí bodu  $E_{sd} = 0,22$  eV,  $E_{diag} = 0,10$  eV, kde nabývá svého minima fitovací funkce.

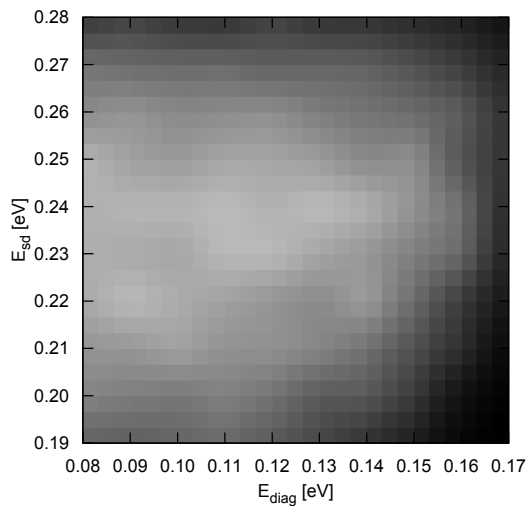




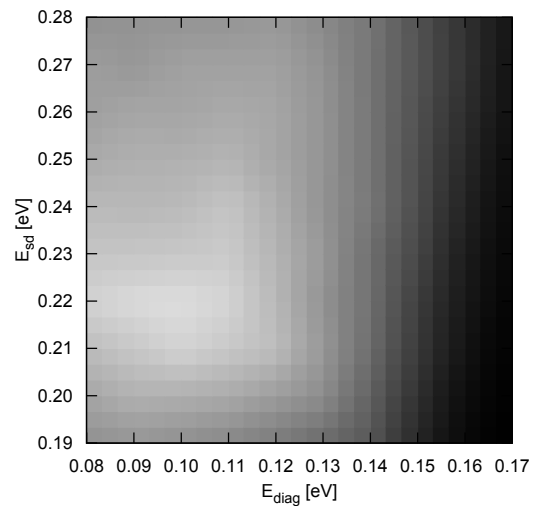
(a) Střední velikost ostrůvku



(b) Množství kolen



(c) Škálovaná distribuční funkce



(d) Fitovací funkce

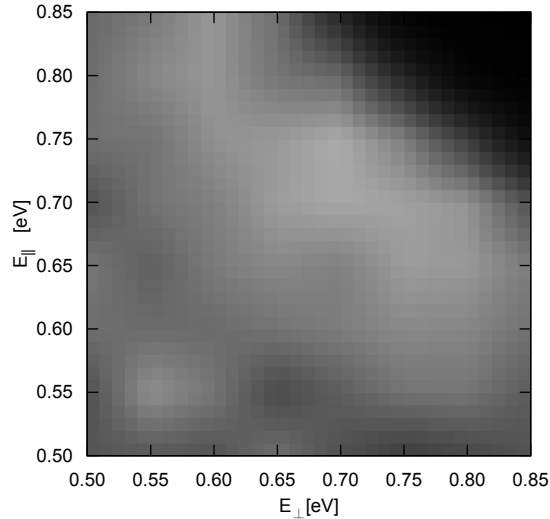
**Obrázek 6.5:** Mapy udávající rozdíl mezi experimentem a simulací v závislosti na hodnotách vazebných energií  $E_{sd}$  a  $E_{diag}$  při  $E_{\perp} = 0,60$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV. Světlejší oblasti označují lepší shodu. Fitovací funkce (d) vznikla jako vážená suma map (a)–(c). Nejlepší shoda nastává pro hodnoty  $E_{sd} = 0,22$  eV a  $E_{diag} = 0,10$  eV.

### 6.3.3 Difúzní bariéry

V dalším kroku jsem ověřil, že na začátku určené hodnoty difúzních bariér představují nejlepší shodu s experimentem při hodnotách vazebných energií  $E_{sd} = 0,22$  eV,  $E_{diag} = 0,10$  eV.

Nejprve jsem fitoval obě difúzní bariéry v rozsahu od 0,50 eV do 0,85 eV. Tyto hodnoty byly zvoleny z důvodu, že pro difúzní bariéry menší než 0,50 eV jednak neúnosně narůstá doba běhu simulace a jednak pro takto nízké bariéry je střední velikost ostrůvků mnohem vyšší, než bylo pozorováno při experimentu. Horní mez 0,85 eV byla zvolena s ohledem na snižování střední velikosti ostrůvku a také na změnu tvaru škálované ostrůvkové distribuční funkce.

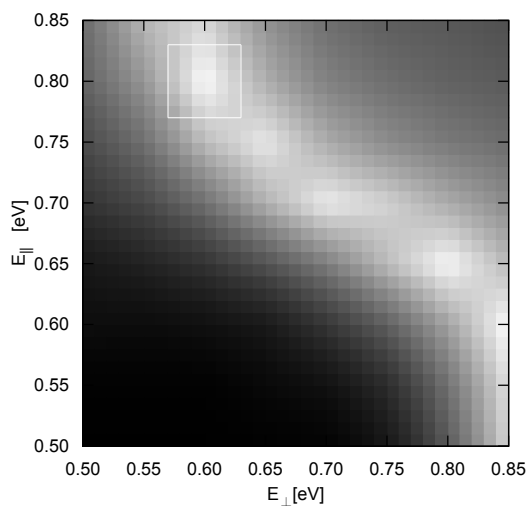
Mapa na obr. 6.6 znázorňuje odchylku škálované ostrůvkové distribuční funkce vrstvy získané simulací od experimentu. Ve velké oblasti hodnot difúzních bariér je rozdíl simulace od experimentu přibližně konstantní, jen v pravém horním rohu je možné pozorovat přechod závislosti od monomodální k monotónní. Tento přechod je způsoben nízkou mobilitou adatomů při takto vysokých difúzních bariérách, vlivem čehož na povrchu převládají menší ostrůvky a téměř nehybné monomery nestačí doplňovat populaci větších ostrůvků. Další zvyšování difúzních bariér by při takto malém pokrytí mělo za následek praktickou neexistenci ostrůvků obsahujících více než jeden adatom.



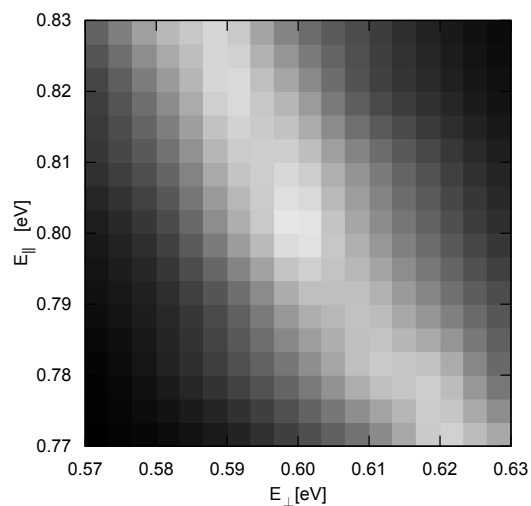
**Obrázek 6.6:** Mapa znázorňující rozdíl škálované ostrůvkové distribuční funkce vrstvy získané simulací a vrstvy pozorované při experimentu. Světlejší odstín indikuje lepší shodu. Tmavší oblast v pravém horním rohu odpovídá přechodu závislosti od monomodální k monotónně klesající.

Po zjištění, že nejlepší shoda stále nastává pro hodnoty  $E_{\perp} = 0,60$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV, jsem se zaměřil na okolí tohoto bodu s krokem 0,01 eV. Mapy fitovaných charakteristik jsou na obr. 6.7 vždy ve dvojici s detailem oblasti nejlepší shody. Ve fitovací funkci přiblížené oblasti (obr. 6.7f) není započítán rozdíl škálovaných distribučních funkcí, protože byl pro všechny body téměř shodný.

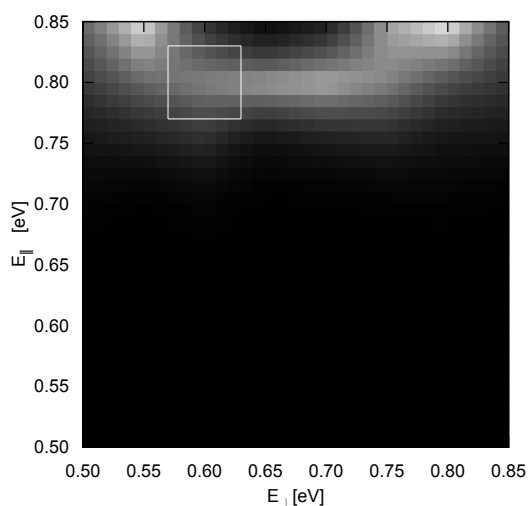
Při fitování v širokém intervalu hodnot je oblastí nejlepší shody jakési „údolí“ (obr. 6.7e), které dovoluje jak izotropní hodnoty ( $E_{\perp} = E_{\parallel} = 0,70$  eV), tak oba směry anizotropie (0,80 eV/0,65 eV nebo 0,60 eV/0,80 eV). Kolem bodu  $E_{\perp} = 0,60$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV však dochází k nejlepší shodě množství kolen. Na detailní mapě (obr. 6.7f) se ale nenachází žádné výrazné minimum, které by umožňovalo najít hodnoty parametrů s vyšší přesností. Hodnoty, pro které nastává nejlepší shoda, jsem tedy stanovil jako  $E_{\perp} = (0,60 \pm 0,01)$  eV a  $E_{\parallel} = (0,80 \pm 0,02)$  eV.



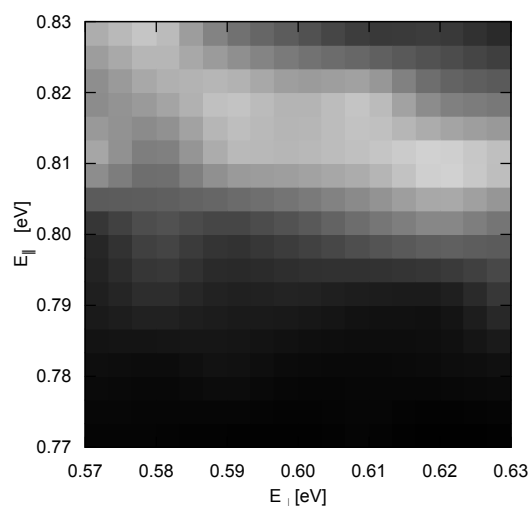
(a) Střední velikost ostrůvku



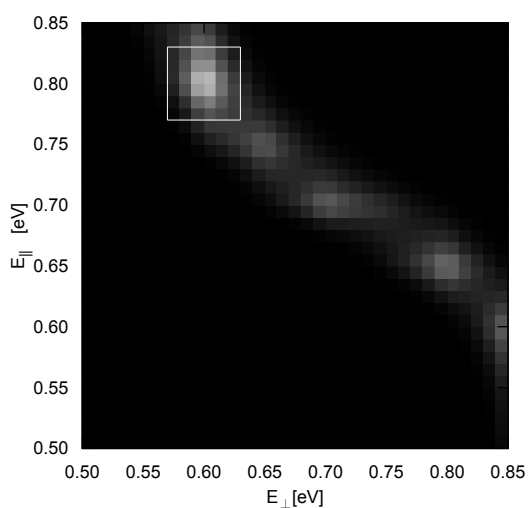
(b) Střední velikost ostrůvku (detail)



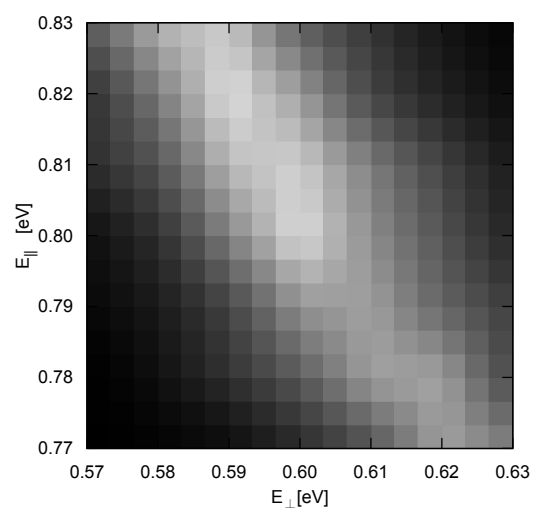
(c) Množství kolen



(d) Množství kolen (detail)



(e) Fitovací funkce



(f) Fitovací funkce (detail)

**Obrázek 6.7:** Mapy udávající rozdíl mezi experimentem a simulací v závislosti na hodnotách difúzních bariér  $E_{\perp}$  a  $E_{\parallel}$ . Světlejší oblasti označují lepší shodu. Mapy vpravo jsou přiblížením oblasti nejlepší shody v okolí bodu  $E_{\perp} = 0,60$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV.

## 6.4 Výsledky a diskuze

Fitováním čtyř volných parametrů jsem dospěl k hodnotám, které poskytují nejlepší shodu KMC simulace s experimentálními výsledky (viz tab. 6.2). Ověřil jsem, že pro tyto hodnoty nabývá fitovací funkce svého lokálního minima, nicméně kvůli omezeným výpočetním prostředkům jsem nemohl ověřit, zda je toto minimum na zkoumaných intervalech také globální.

parametr	hodnota [eV]
$E_{sd}$	$0,22 \pm 0,01$
$E_{diag}$	$0,10 \pm 0,01$
$E_{\perp}$	$0,60 \pm 0,01$
$E_{\parallel}$	$0,80 \pm 0,02$

**Tabulka 6.2:** Hodnoty volných parametrů, pro které byla nalezena nejlepší shoda simulace s experimentem.

Zjištěné hodnoty difúzních bariér jsou silně anizotropní s „rychlým“ směrem přeskoků kolmo na Si dimerové řádky. Analogické výsledky získali Albao et al. [1] pomocí KMC pro gallium ( $E_{\perp} = 0,40$  eV a  $E_{\parallel} = 0,81$  eV), kdy ještě nižší bariéra  $E_{\perp}$  způsobí vyšší střední velikost ostrůvku a změnu tvaru škálované distribuční funkce na monotónní. Albao et al. rovněž ukázali, že při menší míře anizotropie ( $E_{\perp} = 0,50$  eV a  $E_{\parallel} = 0,80$  eV) se zachovává monomodální charakter distribuční funkce, což je v souladu se zde prezentovanými výsledky pro hliník.

Na obr. 6.8 jsou pro ilustraci zobrazeny výstupy KMC simulace pro různé hodnoty difúzních bariér. Obr. 6.8a zachycuje příklad výstupu simulace pro výsledné hodnoty pro srovnání s obr. 6.8b odpovídajícím opačným směrem anizotropie. V obou případech je rozdělení velikosti ostrůvků podobné, ale pro opačný směr anizotropie dojde k výraznému úbytku kolen. Výstup na obr. 6.8c odpovídá monotónně klesající ostrůvkové distribuční funkci způsobené nízkou mobilitou adatomů na povrchu.

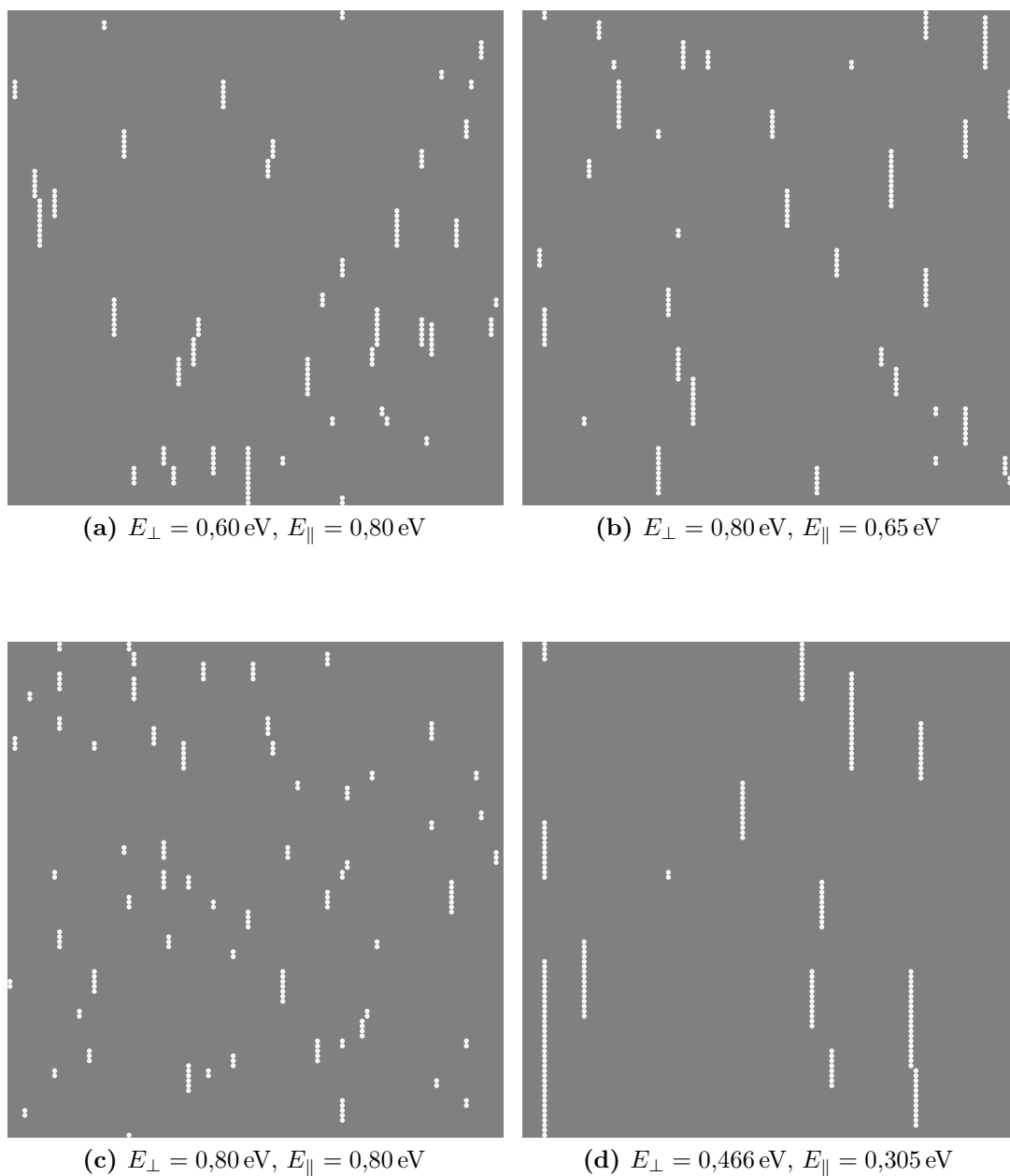
### 6.4.1 Srovnání s výsledky DFT

Hodnoty difúzních bariér určené pro hliník na Si(100) pomocí DFT [3] ( $E_{\perp} = 0,466$  eV a  $E_{\parallel} = 0,305$  eV) jsou nejenže mnohem nižší, ale vykazují opačný směr anizotropie s rychlým směrem přeskoků podél Si dimerových řádků. Diskuze nesouladů mezi DFT a KMC již byla provedena v kapitole 5.4.

Při použití hodnot určených pomocí DFT jako vstupních parametrů KMC simulace vychází střední velikost ostrůvku přibližně 15, což je  $2,5\times$  více, než jsem pozoroval při experimentu (obr. 6.8d).

### 6.4.2 Míra shody s experimentem

Vrstva generovaná simulací s výslednými vstupními parametry podle tabulky 6.2 má střední velikost ostrůvku  $\langle s' \rangle = 5,83 \pm 0,01$  a pokrytí kolen na jednu adsorpční pozici  $\theta'_k = (4,45 \pm 0,03) \times 10^{-4}$  ML. Tyto charakteristiky se s experimentálně určenými hodnotami  $\langle s \rangle = 5,79 \pm 0,04$  a  $\theta_k = (5,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$  ML shodují

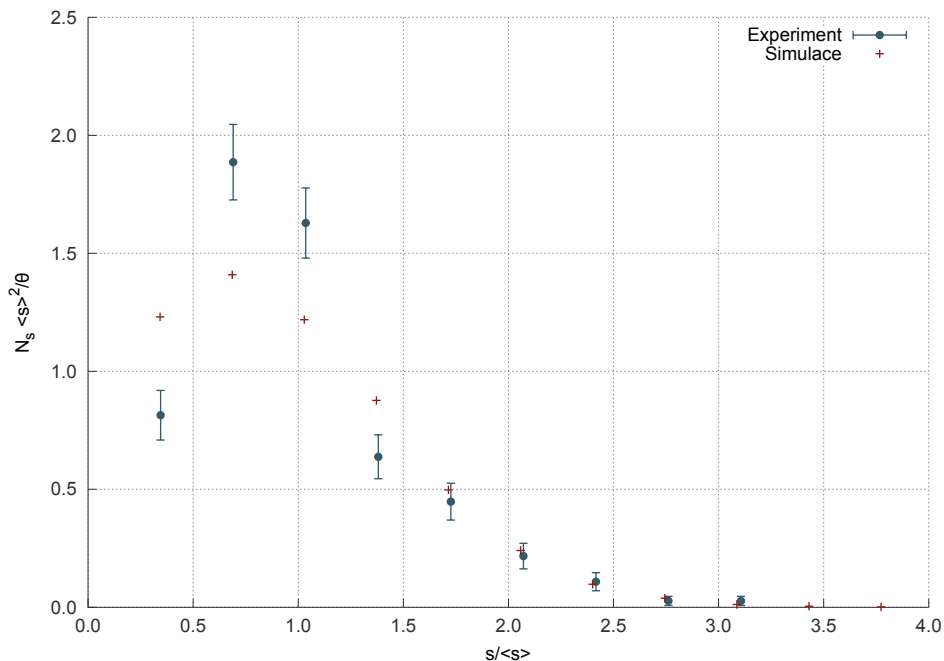


**Obrázek 6.8:** Příklad výstupu KMC simulace pro různé hodnoty difúzních bariér.

- (a) Hodnoty poskytující nejlepší shodu s experimentem (tab. 6.2).
- (b) Opačná anizotropie než v případě (a) při zachování stejné střední velikosti ostrůvku.
- (c) Ukázka monotónně klesajícího rozdělení velikosti ostrůvků pro vysoké bariéry.
- (d) Hodnoty podle Albao et al. [3] určené pomocí DFT.

Velikost oblasti je ve všech případech  $100 \times 100$  adsorpčních pozic, což odpovídá  $38,4 \times 38,4 \text{ nm}^2$ .

hraničně v rámci chyby. Obr. 6.9 udává srovnání škálované ostrůvkové distribuční funkce pro simulaci a pro experiment. Ačkoliv jsou obě závislosti monomodální, nasimulovaná závislost má menší výšku a větší pološířku než závislost naměřená při experimentu. K podobnému zjištění dospěl i M. Kučera [42].



**Obrázek 6.9:** Srovnání škálované ostrůvkové distribuční funkce vrstvy získané simulací a vrstvy pozorované při experimentu.

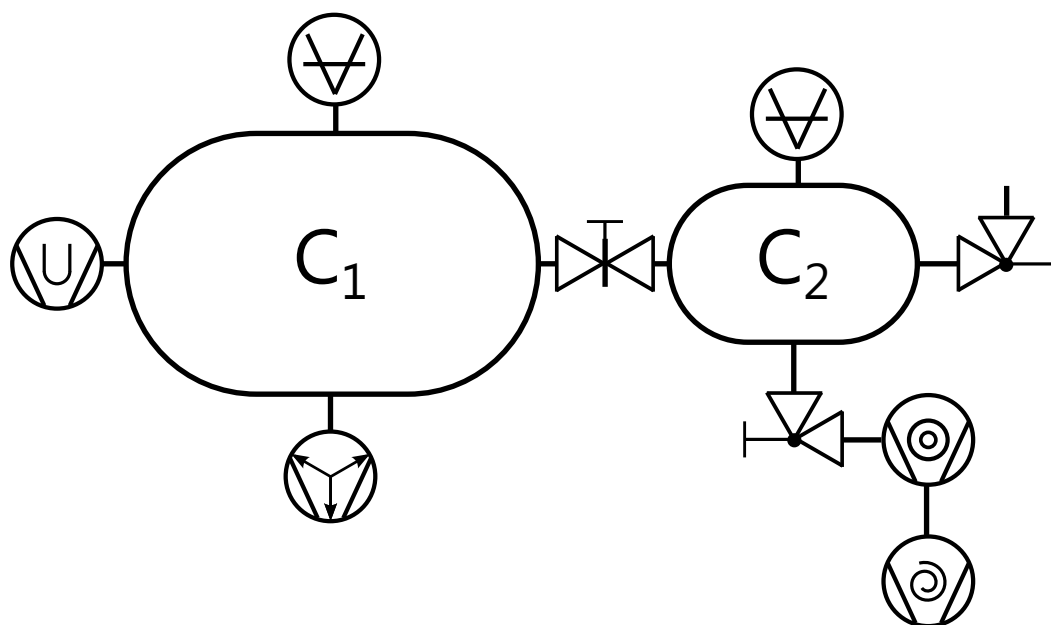
Abychom dospěli k ještě lepší shodě simulace a experimentu, bude nutné důkladně prozkoumat širší intervaly vstupních parametrů. Je ovšem možné, že k uspokojivé shodě nedospějeme nikdy – potom je potřeba hledat příčinu ve fyzikálním modelu simulace, který nemusí zohledňovat všechny interakce a procesy, ke kterým ve skutečném systému dochází. Bude také nutné prozkoumat vliv frekvenčního prefaktoru na mobilitu, pro což je třeba provést měření v různých teplotních intervalech.

# 7. Experimentální zařízení

Abychom mohli dosáhnout teplot potřebných pro pozorování pohybu atomů na povrchu Si(100), sestavuje se na Katedře fyziky povrchů a plazmatu nová nekomerční experimentální aparatura, která obsahuje UHV komoru vybavenou skenovacím tunelovým mikroskopem, chladicím systémem a dalším nutným příslušenstvím.

## 7.1 Popis aparatury

Aparatura se skládá ze dvou komor oddělených deskovým ventilem (vakuové schéma na obr. 7.1). Hlavní komora  $C_1$  je čerpaná pomocí iontové sorpční a titanové sublimační vývěvy a je v ní umístěn STM, chladicí systém, vypařovač a vakuový manipulátor sloužící k obsluze mikroskopu. Přípravná komora  $C_2$  je čerpaná turbomolekulární vývěvou a slouží ke vkládání vzorků bez nutnosti zavzdušňovat celý systém. Pro přesun vzorku do hlavní komory slouží lineární magnetický transfer. Obě komory jsou vybaveny ionizačním vakuoměrem.



**Obrázek 7.1:** Vakuové schéma připravované UHV aparatury. Použity jsou symboly podle normy DIN 28 401.

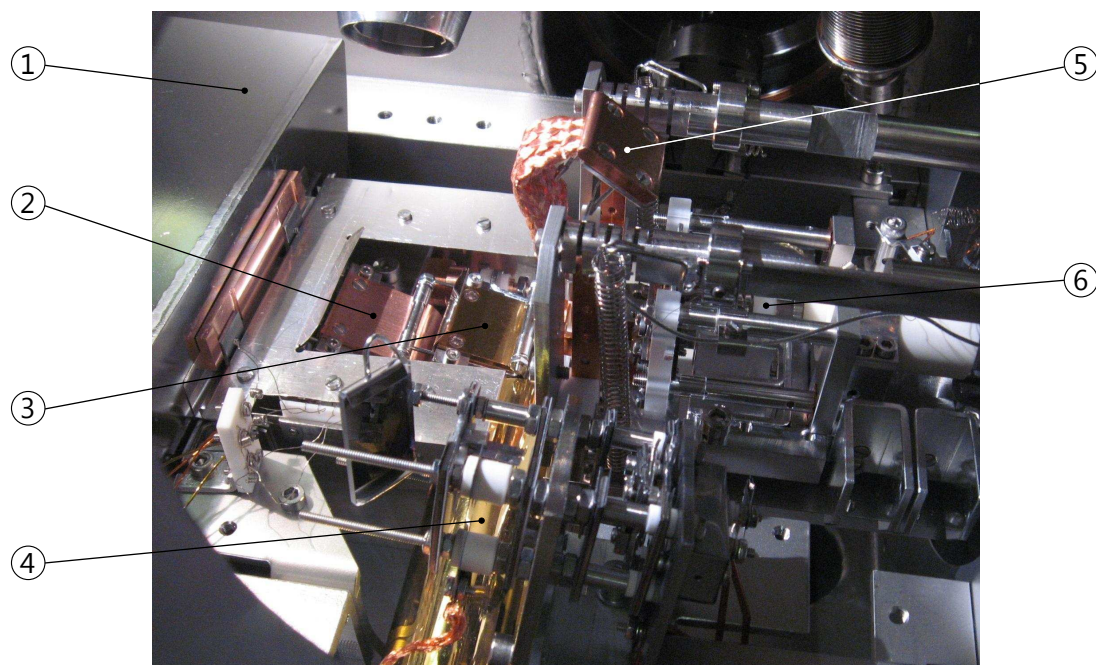
Počáteční evakuace aparatury probíhá při otevřeném deskovém ventilu, kdy obě komory čerpá turbomolekulární vývěva, jejíž výstup je předčerpáván suchoběžnou spirální vývěvou s maximální čerpací rychlostí  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Po dosažení tlaku v řádu  $10^{-4} \text{ Pa}$  je možné začít čerpat iontovou vývěvou. Teoretický mezní tlak systému je řádově  $10^{-9} \text{ Pa}$ .

V horní části hlavní komory je připravena příruba, na kterou se v budoucnu plánuje připojení systému pro měření difrakce nízkoenergetických elektronů (LEED).

## 7.2 Chladicí systém

Pro měření na STM při nízké teplotě je klíčovou součástí chladicí systém. Ten je v aparatuře realizován pomocí lázněového kryostatu na kapalný dusík a průtokového kryostatu na kapalné helium. Vzorek je chlazen pomocí měděného svazku připojeného na tepelný výměník, který je od uzemněného kryostatu galvanicky oddělen čtveřicí safírových destiček. Safír má v teplotním rozsahu přibližně 20 K až 100 K vyšší tepelnou vodivost než měď, ale je elektricky nevodivý, což je důležité při některých módech měření, která vyžadují, aby vzorek nebyl uzemněn. Tepelný výměník je v kontaktu se dvěma měděnými tyčemi, které jsou zanořeny v kryostatu pro lepší přenos tepla.

Na obr. 7.2 je fotografie interiéru aparatury. Měděný svazek spojený s držákem vzorku lze pomocí vakuového manipulátoru připojit buď k dusíkovému nebo heliovému kryostatu.



**Obrázek 7.2:** Interiér aparatury před úpravami chladicího systému. (1) Lázněový kryostat na kapalný dusík. (2) Kontakt pro připojení svazku k dusíkovému kryostatu. (3) Kontakt k připojení svazku k heliovému kryostatu. (4) Průtokový kryostat na kapalné helium. (5) Koncovka měděného svazku. (6) STM skener.

Aby bylo možné měřit při různých teplotách vzorku, lze měděný svazek radiálně zahřívat pomocí wolframové spirály, která je svazkem obepnuta. Radičním ohřevem je teoreticky možné teplotu vzorku plynule měnit od minima daného chladicím výkonem systému až do maximální teploty dané příkonem spirály.

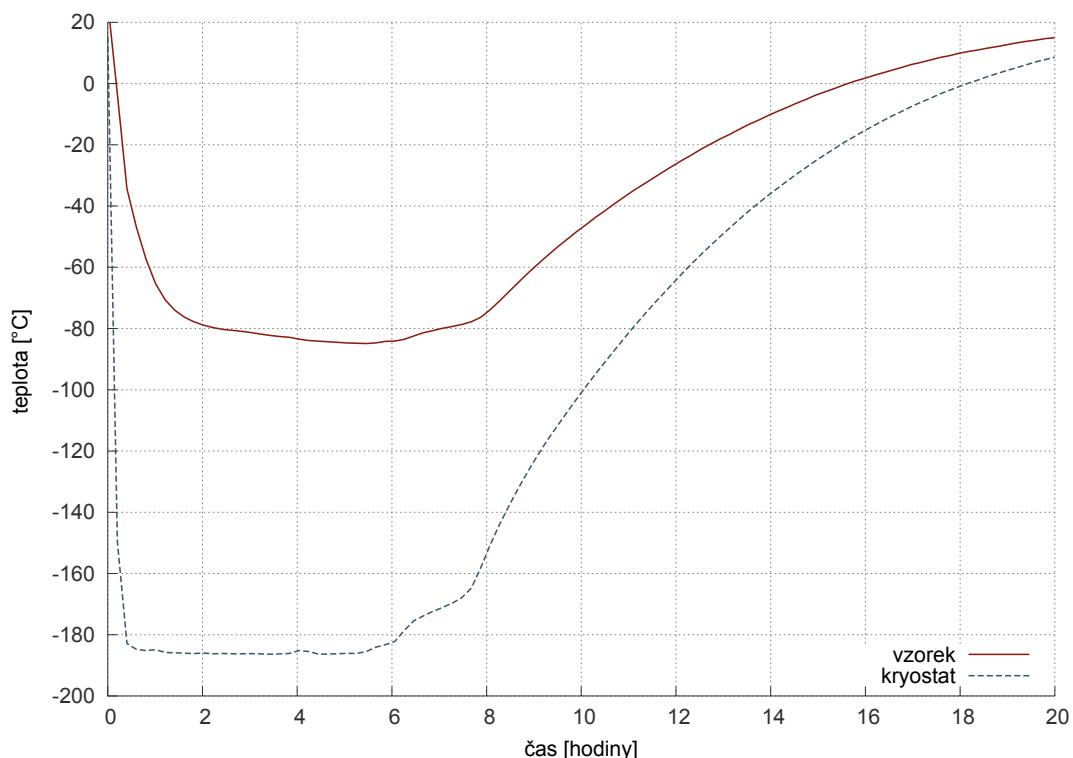
### 7.2.1 Měření teploty

Pro přesné určení teploty jednotlivých částí chladicího systému a vzorku jsou k dispozici čtyři termočlánky typu K. Ty v základním uspořádání měří teplotu na dusíkovém kryostatu, na tepelném výměníku k dusíkovému kryostatu, na držáku vzorku a na platformě STM. Abychom měřili skutečně teplotu v místě dotyku



a nedocházelo k ohřevu studeného konce termočlánků přívodními vodiči, jsou použity dlouhé termočlánkové vodiče, které jsou před měřeným bodem dobře tepelně ukotveny.

Záznam teploty z prvního testu s kapalným dusíkem je na obr. 7.3. Teplota na vzorku klesla na přibližně  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , přestože na kryostatu bylo naměřeno méně než  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro nízkoteplotní experimenty s hliníkem na Si(100) jsme však potřebovali vzorek ochladit na méně než  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Obrázek 7.3:** Průběh teploty na vzorku a na kryostatu s kapalným dusíkem před úpravami chladicího systému.

## 7.3 Úpravy chlazení

Pro dosažení nižší teploty na vzorku bylo třeba provést úpravy systému. Uvažovali jsme následující možné příčiny nedostatečné efektivity chlazení:

1. Příliš velké radiační ztráty měděného svazku.
2. Nedostatečná tepelná izolace mezi chlazeným držákem vzorku a zbytkem STM platformy.
3. Špatný tepelný kontakt mezi koncem svazku a tepelným výměníkem.

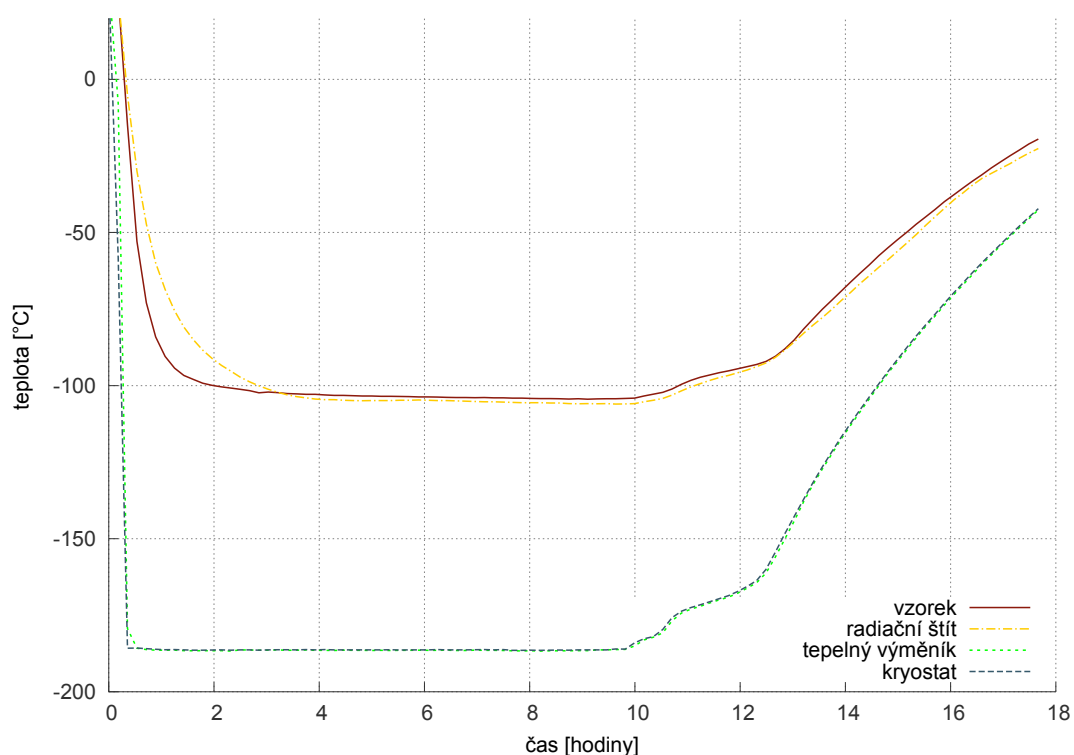
### 7.3.1 Radiační štít

Ztráty vyzařováním jsme se rozhodli omezit instalací radiačního štítu z leštěného eutektického AgCu plechu připevněného k měděnému skeletu. Štít je pomocí

přítlačného kontaktu s pružinou napojen na jednu z měděných tyčí dusíkového kryostatu, čímž je zajištěno dosažení dostatečně nízké teploty. Aby mohl být odstíněn celý měděný svazek, je součástí štítu odnímatelný kryt, který lze uchopit vakuovým manipulátorem a přikrýt s ním exponované části svaku po jeho zapojení do výměníku. Aby nedocházelo ke zkratu mezi měděným svazkem a krytem, je třeba svazek před nasazením krytu vhodně vytvarovat a uhladit vakuovým manipulátorem. K tomuto účelu slouží teflonová destička, aby nedošlo k poškození svazku.

Po instalaci všech prvků radiačního štítu jsou zakryté všechny hlavní chlazené části systému vyjma přední strany držáku vzorku, ze které jsem radiační ztráty pomocí Stefan-Boltzmannova zákona odhadl na 40 mW, což by s ohledem na chladič výkon systému nemělo hrát roli.

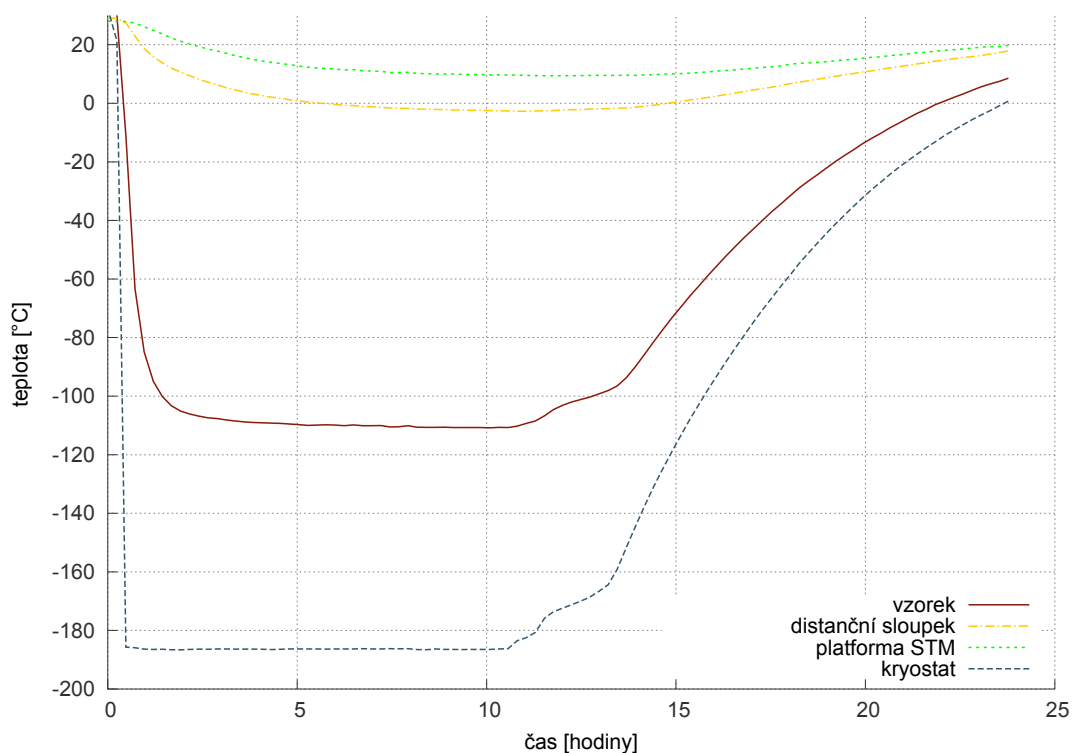
Graf na obr. 7.4 zachycuje vývoj teploty při druhém testovacím měření, kdy byl jeden termočlánek dočasně umístěn na radiačním štítu. Tentokrát jsme byli schopni ochladit vzorek až na  $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tedy o téměř 20 stupňů níže než při prvním testu. Dále si je možné všimnout, že teplota na výměníku velmi spolehlivě kopíruje teplotu na kryostatu, takže tepelná vodivost safírového galvanického oddělení je podle předpokladu více než dostatečná. Radiační štít se překvapivě podařilo ochladit na nižší teplotu než vzorek ( $-106\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), což napovídá, že v systému stále dochází ke ztrátám.



**Obrázek 7.4:** Průběh teploty na různých částech chladičského systému po nainstalování radiačního štítu.

### 7.3.2 Test izolace

Chlazený držák vzorku je od zbytku systému oddělen čtyřmi nerezovými distančními sloupky a elektricky izolován prvky z taveného křemene. Abychom otestovali, jestli toto uspořádání poskytuje dostatečnou tepelnou izolaci, provedli jsme další test chlazení s jedním termočlánkem dočasně umístěným na jednom z nerezových distančních sloupků.



**Obrázek 7.5:** Časový vývoj teploty při testu izolace mezi chlazenými částmi a zbytkem systému.

Vývoj teplot při testu je znázorněn na obr. 7.5. Teplota na distančním sloupku dosáhla minima  $-2,7^{\circ}\text{C}$  a na STM platformě  $9,5^{\circ}\text{C}$ . To představuje rozdíl více než sto stupňů oproti chlazeným částem systému, takže jsme izolaci považovali za dostatečnou.

Při tomto testu jsme však dosáhli teploty vzorku  $-111^{\circ}\text{C}$ , tedy o sedm stupňů méně než při předchozím měření. To mohlo mít jen jedinou příčinu: velkou závislost teploty vzorku na kontaktu mezi měděným svazkem a tepelným výměníkem.

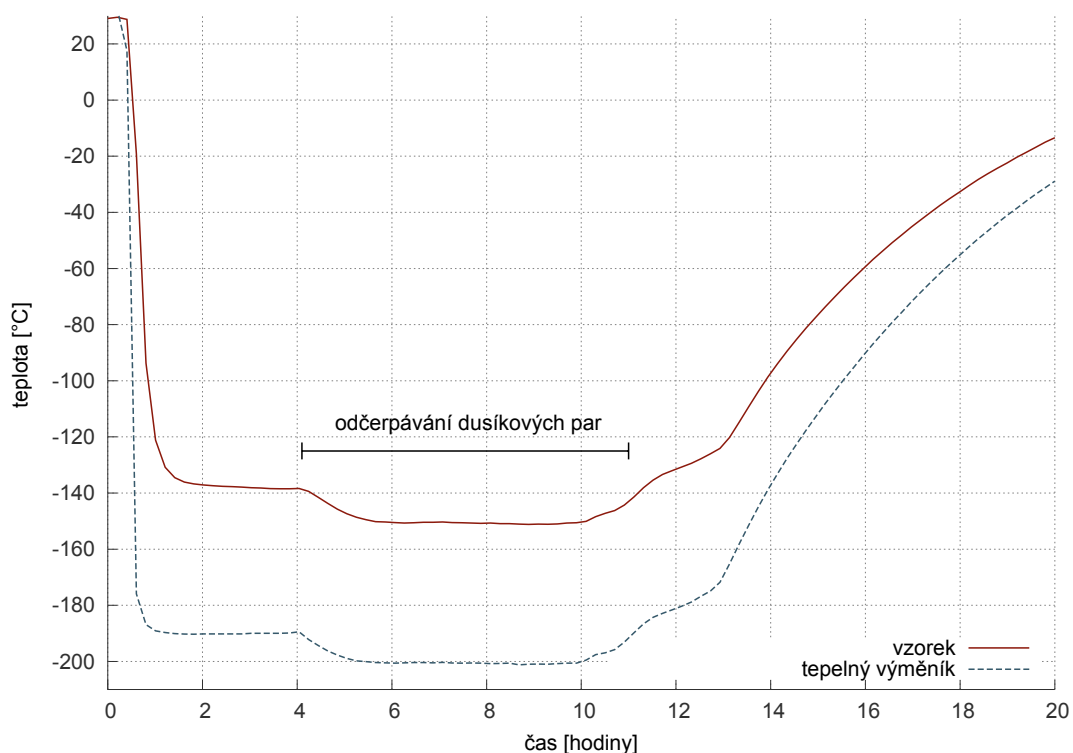
### 7.3.3 Přítlačný mechanismus

Kontakt mezi měděným svazkem a tepelným výměníkem byl zajišťován pomocí přítlačného plíšku a aretačního mechanismu s kluzným válečkem, pod který se pomocí vakuového manipulátoru zasune zkosená hrana koncovky svazku. Teplotní testy však naznačily, že takto malý přítlak neposkytuje dostatečný tepelný kontakt mezi oběma styčnými plochami.

Pro vyřešení tohoto problému jsme na tepelný výměník nainstalovali přítlačný mechanismus, který se skládá ze třmene se závitem a z přítlačného šroubu, jehož

utažením se koncovka svazku silně přitiskne na kontakt výměníku. Použitý šroub má válcovou hlavou s vnitřním šestihranem a aby jej bylo možno pevně utáhnout pomocí vakuového manipulátoru, vytvořili jsme speciálně upravený inbusový klíč se zarážkou, která zamezuje vyklouznutí klíče z manipulátoru při torzním pohybu.

Pro vyzkoušení efektivity přitlačného mechanismu jsme uskutečnili poslední test chlazení. Teplotu v průběhu testu udává graf na obr. 7.6. Teplota vzorku dosáhla  $-138,5^{\circ}\text{C}$ , což je oproti předchozím testům významné zlepšení, jež podtrhuje důležitost přitlaku v tepelných kontaktech.



**Obrázek 7.6:** Průběh teploty při testu přitlačného mechanismu. Je vyznačen interval, ve kterém byly z kryostatu odčerpávány dusíkové páry.

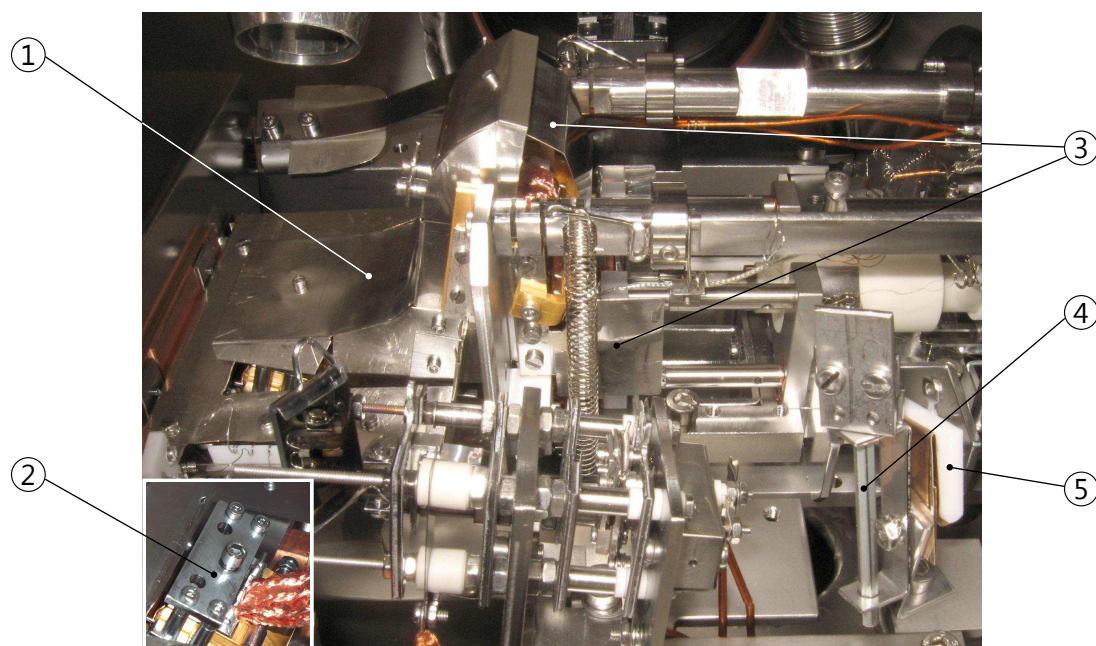
Abychom vyzkoušeli minimální teplotu, které bude chladič systém schopen dosáhnout, začali jsme pomocí membránové vývěvy odčerpávat páry dusíku z kryostatu, čímž jsme snížili bod varu chladičho média. Díky tomu klesla teplota na tepelném výměníku na  $-200^{\circ}\text{C}$  a na vzorku jsme dosáhli přibližně  $-150^{\circ}\text{C}$  (123 K). Tato teplota by měla postačovat pro potřebné snížení mobility hliníkových adatomů na povrchu vzorku. Odčerpávání par sníží výdrž dusíkové náplně v kryostatu na 4–6 hodin, což by však pro experiment měla být stále dostatečná doba.

### 7.3.4 Výsledek úprav

Zjistili jsme, že omezením radiačních ztrát a zlepšením přitlaku kontaktu měděného svazku na tepelný výměník dojde k významnému zvýšení efektivity chlazení. Naopak tepelnou izolaci držáku vzorku od zbytku systému považujeme za v tuto chvíli dostatečnou.

Celkové ztráty chlazení můžeme odhadnout podle rozdílu teplot mezi oběma konci měděného svazku, tj. na tepelném výměníku a na vzorku. Tento rozdíl činí  $50^{\circ}\text{C}$ , přičemž měděný svazek má délku 210 mm a průřez  $8\text{mm}^2$ . Pokud uvažujeme tepelnou vodivost mědi  $400\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , tak svazkem protéká tepelný příkon přibližně 0,76 W.

Na obr. 7.7 je fotografie interiéru aparatury po provedených úpravách. V pravém dolním rohu je zachyceno příslušenství pro obsluhu chladicího systému vakuovým manipulátorem. Ve výřezu je zobrazen detail přitlačného mechanismu.



**Obrázek 7.7:** Interiér aparatury po úpravách chladicího systému. (1) Odnímatelná část radičního štítu zakrývající měděný svazek. (2) Přitlačný mechanismus na tepelném výměníku. (3) Trvale upevněné části radičního štítu. (4) Speciálně upravený inbusový klíč pro utažení přitlačného šroubu. (5) Teflonová destička sloužící ke tvarování měděného svazku.

V budoucnu se plánuje zprovoznění a otestování heliového kryostatu, který by měl umožnit dosažení mnohem nižší teploty vzorku.

## 7.4 Vypařovadla

Pro depozici kovů na povrch vzorku slouží v systému kombinované vypařovadlo, z něhož lze nezávisle vypařovat hliník a cín. Hliník je umístěn v safírovém kelímku, cín v tantalové trubičce. Oba zásobníky jsou zahřívány wolframovou spirálou.

Aby bylo možno deponovat po definovanou dobu, jsou vypařovadla opatřena clonami, které lze z vnějšku aparatury ovládat pomocí počítačem řízených elektromagnetů. Tímto způsobem lze nastavit dobu depozice s přesností na sekundy.

### 7.4.1 Depoziční rychlost

Pro naše experimenty je třeba dosáhnout depoziční rychlosti řádově  $10^{-4}\text{ML/s}$ . To je relativně nízká hodnota, takže nelze spolehlivě zkalibrovat příkon vypařovadel

jen sledováním depoziční rychlosti metodou kmitajícího krystalu. Kalibrace se v tomto případě provádí na základě STM snímků, pomocí kterých lze určit pokrytí s vysokou přesností. Orientační měření pomocí kmitajícího krystalu napověděla, že při proudu spirálou 7,0 A je depoziční rychlost vyšší než 0,001 ML/s.

### 7.4.2 Fokusace

Protože vzdálenost od ústí vypařovačla ke vzorku je 165 mm a vypařovačlem chceme na povrchu zasáhnout oblast o průměru přibližně 2 mm, je třeba dosáhnout vysoké fokusace atomárního svazku z vypařovačla. Užití úzkého svazku přináší i další výhody: zejména se omezí množství materiálu napařené na vnitřek UHV komory a okolí STM a také dochází k nižší spotřebě materiálu z vypařovačla.

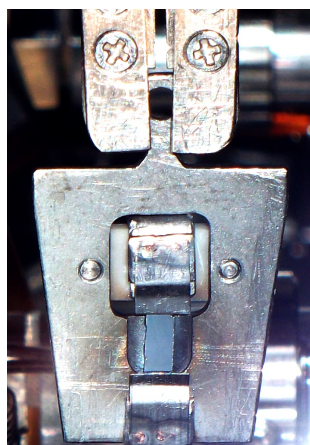
Fokusace vypařovačel je zajištěna jednak dvojicí fixních clon s přesně vymezenými otvory a jednak vhodně zvolenými rozměry kelímku vypařovačla. Poměr výšky stěn kelímku a jeho vnitřního průměru určuje úhel, pod kterým mohou částice vypařovačlo opouštět.

## 7.5 Vzorky a STM hroty

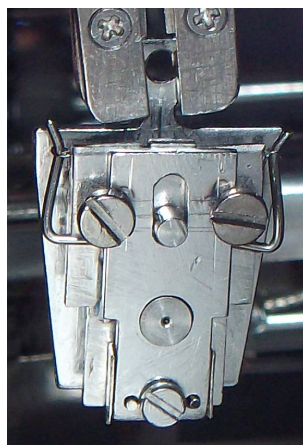
Používané křemíkové vzorky jsou lámány z křemíkových waferů a mají rozměry přibližně  $1,5 \times 7 \text{ mm}^2$  a tloušťku 0,3 mm. Použitý křemík je typu n dopovaný Sb s měrným odporem  $\leq 0,014 \Omega \text{ cm}$ . Křemíkové vzorky je po vložení do vakua třeba důkladně odplynit ohřevem na 400 °C po dobu 24 hodin, kdy tlak nesmí překročit  $1,0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ , aby nedošlo k nevratnému znehodnocení povrchu.

Pro výrobu STM hrotů používáme polykrystalický wolframový drát W005153 Goodfellow s čistotou 99,95 % a průměrem 0,3 mm. Hroty jsou leptány stejnosměrným proudem v roztoku NaOH s koncentrací 2 mol/dm<sup>3</sup>.

Fotografie na obr. 7.8 zachycují držáky křemíkového vzorku a STM hrotu uchopené vakuovým manipulátorem. Hrot je k STM skeneru přichycen magneticky, což umožňuje jeho snadnou výměnu pod vakuem.



(a) Držák Si vzorku



(b) Držák hrotu (zepředu)



(c) Držák hrotu (zezadu)

**Obrázek 7.8:** Fotografie držáku křemíkového vzorku (a) a držáku STM hrotu (b) zepředu (c) zezadu (z této strany je vidět samotný hrot).

## 7.6 Příprava aparatury

Pro dosažení ultravysokého vakua bylo nutné provést vypečení aparatury, aby došlo k odstranění adsorbované vody. Pro tento účel se celý systém uzavřel do modulární pece s tepelně izolovanými stěnami. Pomocí čtyř topných těles o celkovém příkonu 4 kW, dvou ventilátorů a PID regulátoru byla v peci udržována teplota 120 °C po dobu tří dnů za stálého čerpání systému turbomolekulární vývěvou. Po vypečení a vychladnutí aparatury klesnul tlak v systému na  $4,0 \times 10^{-8}$  Pa a po dalších dvou týdnech čerpání pomocí iontové a titanové sublimační vývěvy bylo dosaženo základního tlaku  $1,0 \times 10^{-8}$  Pa, což je úspěch, protože jde o vůbec první odplyňování tohoto systému.

## 8. Nízkoteplotní experiment

Za účelem otestování nové aparatury jsme provedli první nízkoteplotní experiment. Cílem bylo pozorovat ochlazený povrch Si(100) pomocí STM a případně rozpoznat rekonstrukce  $c(4\times 2)$  a  $p(2\times 2)$ .

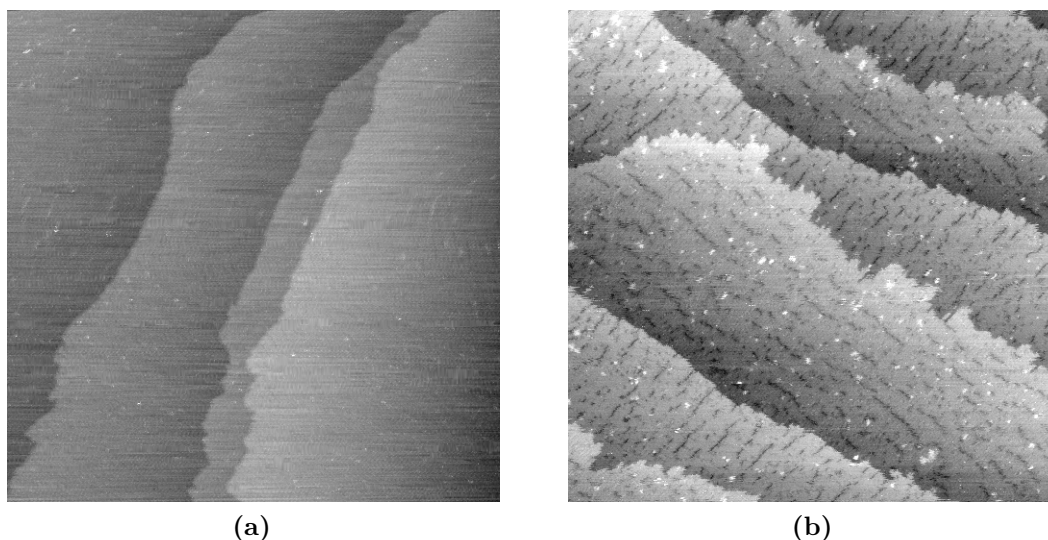
### 8.1 Příprava

Hrot STM byl vyčištěn a zbaven nečistot ohřevem na  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  stejnosměrným proudem  $7,0\text{ A}$  pomocí kontaktu z wolframového drátku. Špička hrotu byla následně zahřata elektronovým bombardem při napětí  $+1000\text{ V}$  na hrotu a emisním proudem  $50\text{ }\mu\text{A}$ . Křemíkový vzorek byl opakovaně žíhán zahřátím na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  stejnosměrným proudem  $4,0\text{ A}$ , kdy tlak v systému nepřekročil  $6,0 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ .

Lázněný kryostat byl nejprve zbaven zkondenzované vody odčerpáním na  $200\text{ Pa}$  pomocí membránové vývěvy a následně naplněn kapalným dusíkem. Systém byl ponechán relaxovat, aby došlo k ustálení teploty vzorku a omezení teplotního driftu při skenování. Po dvou hodinách klesla teplota vzorku na  $-135\text{ }^\circ\text{C}$  a jeho elektrický odpor byl  $1,8\text{ k}\Omega$ . Během celého experimentu byl tlak v systému méně než  $3,0 \times 10^{-9}\text{ Pa}$ , což je způsobeno kondenzací zbytkové atmosféry na zchlazených částech aparatury, zejména na vnějším plášti kryostatu.

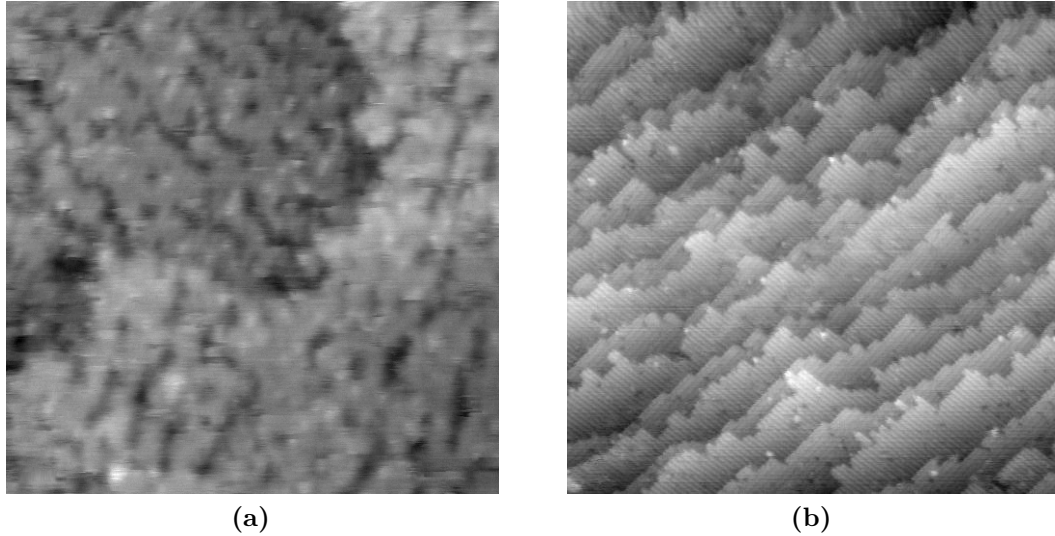
### 8.2 Výsledky

Na povrchu jsme při skenování velké oblasti pozorovali široké terasy – až  $200\text{ nm}$  (viz obr. 8.1a). To značí, že použitá technika přípravy povrchu žíháním je účinná. Dále jsme na terasách pozorovali zřetelné řady dimerových vakancí obr. 8.1b).



**Obrázek 8.1:** STM snímky povrchu Si(100) při teplotě  $-135\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Oblast  $400\times 400\text{ nm}^2$  zachycující široké terasy a atomární schody. (b) Oblast  $200\times 200\text{ nm}^2$ , kde je možné rozlišit řady dimerových vakancí.





**Obrázek 8.2:** STM snímky  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  povrchu Si(100). (a) Snímek zkreslený rušením, jež se na vzorek přenáší z termočláňku, který je se vzorkem vodivě spojen. (b) Snímek pořízený při předchozích experimentech před nainstalováním chladicího systému a termočláňků.

Při bližším prozkoumání jsme však na snímcích objevili rušení, projevující se rozmazáním patrným při skenování menších oblastí (obr 8.2a). Řídicí systém STM umožňuje sledování šumu tunelového proudu a napětí na piezokeramice v ose  $z$  a ovládací software dokáže zobrazit spektrální analýzu časových řad v reálném čase. Tímto způsobem jsme zjistili, že jde o rušení v široké části spektra s téměř konstantní amplitudou až do přibližně 500 Hz. Po důkladném prozkoumání elektrického zapojení všech přístrojů a příslušenství byl nakonec jako zdroj rušení určen termočlánek, který měří teplotu na vzorku a je s ním vodivě spojen. Neuzemněné termočláňkové vodiče se chovají jako anténa a malé fluktuace potenciálu vzorku mají velký vliv na šum tunelového proudu, který se v kombinaci se zpětnovazební smyčkou projeví rozmazáním detailů STM snímků. Termočlánek navíc nelze uzemnit, protože při skenování je na vzorek přiváděno napětí.

Že hlavním zdrojem rušení jsou termočláňkové vodiče, bylo ověřeno jejich stíněním pomocí uzemněné hliníkové fólie, což způsobilo viditelný pokles šumu. Další náchylnost systému na rušení je způsobena připojením měděného svazku na vzorek a dalšího termočláňku na tepelný výměník, který je s ním rovněž vodivě spojen. Při předchozích experimentech na STM, kdy ještě nebyl na vzorek připojen termočlánek, nebyl problém pořídit ostré snímky (obr. 8.2b).

Kvůli rušení se nepodařilo na povrchu pozorovat žádné jemnější rysy než atomární schody a řádky defektů. Nicméně experiment přispěl k porozumění chování celého systému s chlazením a zjištění, které kroky bude ještě třeba provést: zajištění elektrické izolace mezi termočláňky a vzorkem a kontrola elektrického zapojení systému pro další možné zdroje rušení.

# Závěr

Cílem této práce bylo studovat vliv mobility kovových adatomů na povrchu Si(100) na růst tenkých vrstev a připravit podmínky pro realizaci nízkoteplotního experimentu, při kterém by bylo možno pozorovat povrchovou difúzi kovů pomocí STM, na základě čehož lze jednoznačně určit hodnoty difúzních parametrů: frekvenčního prefaktoru a difúzních bariér.

Prozkoumal jsem tři metody, kterými lze dospět k difúzním bariérám pro kovy na povrchu Si(100): ab-initio kvantově-mechanické výpočty užitím Density functional theory, fitování růstových charakteristik pomocí počítačové simulace Kinetic Monte Carlo a konečně experimentální určení statistickým zpracováním STM snímků se záznamem pohybu adatomů na povrchu za nízké teploty. Při diskuzi různých aspektů jednotlivých metod jsem navrhnul důvody, proč metoda KMC ve spojení s STM experimenty za pokojové teploty poskytuje jiné výsledky, než které jsou pozorovány za nízkých teplot. Pravděpodobnou příčinou je vliv překlápění dimerových párů u rekonstrukce  $2 \times 1$ , které ustane při ochlazení povrchu pod 200 K utvořením rekonstrukcí  $c(4 \times 2)$  nebo  $p(2 \times 2)$ . Entropie těchto vibrací může značným způsobem ovlivnit efektivní hodnotu frekvenčního prefaktoru.

Pomocí STM jsem v kombinaci s metodou KMC zkoumal vliv povrchové mobility na růstové charakteristiky hliníku na povrchu Si(100). Nejlepší shodu mezi naměřenými charakteristikami a simulací jsem našel pro hodnotu vazebné energie monomeru na konci řetězce kovových dimerů 0,22 eV, vazebnou energii pro diagonálně napojené řetězce (tzv. koleno) 0,10 eV a hodnoty difúzních bariér 0,60 eV ve směru kolmém na Si dimerové řádky a 0,80 eV ve směru rovnoběžném. Tyto parametry, ač poskytují relativně uspokojivou shodu střední délky řetězce a počtu kolen na povrchu, vedou k odlišnému tvaru monomodální škálované distribuční funkce, která má oproti experimentálním datům nižší výšku maxima a větší pološířku. Je možné, že při důkladném vyšetření širších intervalů vstupních parametrů se podaří nalézt lepší shodu. V opačném případě bude nutné přezkoumat fyzikální model použitý při simulaci a znovu zvážit různé druhy vazebných energií v blízkosti ostrůvků. Protože z měření při jedné teplotě nelze oddělit vliv frekvenčního prefaktoru na mobilitu od vlivu velikosti difúzní bariéry, bude pro další studium růstu hliníku pomocí KMC třeba získat růstové charakteristiky pro různé depoziční teploty a pokrytí.

Popsal jsem sestavovanou aparaturu VT STM a zejména úpravy chladicího systému, který je nutný pro realizaci nízkoteplotních experimentů. Na základě několika teplotních testů jsem zjistil, že pro dosažení dostatečné efektivity chlazení je třeba provést odstínění ztrát vyzařováním instalací chlazeného radiačního štítu a zajištění dostatečného přitlaku kontaktu měděného svazku na tepelný výměník pomocí přítlačného šroubu. Dále jsem ověřil, že tepelná izolace chlazeného systému od zbytku aparatury je dostatečná a galvanické oddělení tepelného výměníku od kryostatu pomocí safírových destiček nemá negativní vliv na účinnost chladicího systému. Při posledním testu s odčerpáváním dusíkových par z kryostatu bylo dosaženo teploty vzorku až  $-150^\circ\text{C}$ .

Po odplynění a přípravě nové aparatury jsem provedl první testovací měření při nízké teplotě. Zjistil jsem, že termočlánky vodivě spojené se vzorkem způsobují vznik rušení ve velké části spektra, což se projevuje ztrátou detailů na STM snímcích.

Kvůli tomuto rušení jsem na povrchu Si(100) při teplotě  $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$  nebyl schopen pozorovat buckling křemíkových dimerů. Potvrdilo se ale, že použitá metoda přípravy vzorku vede ke vzniku širokých atomárních teras. Pro odstranění problémů s rušením bude třeba změnit elektrické zapojení vzorku. Jednou z možností je uzemnit vzorek a napětí přivést na hrot STM, což vyžaduje úpravu hardwaru a softwarového příslušenství mikroskopu a přijdeme tím o výhodu galvanického oddělení chladičho systému. Druhá cesta je užití speciálního teplovodivého lepidla k elektrickému izolování termočlánků od částí, na něž se přivádí napětí. Po dosažení atomárního rozlišení by již neměl být problém pozorovat povrchovou difúzi kovových adatomů, pokud bude vzorek dostatečně zchlazen.

Ačkoliv se nepodařilo splnit poslední cíl práce: určit difúzní parametry ze statistik přeskoků naměřených při nízké teplotě, získal jsem celou řadu důležitých poznatků o nové aparatuře VT STM a povedlo se sestavit a otestovat efektivní chladič systém na kapalný dusík. Neúspěšná nízkoteplotní měření jsem nahradil KMC simulacemi systému Al/Si(100) a fitováním růstových charakteristik získaných pomocí STM za pokojové teploty. Tyto výsledky jsou novým zjištěním a mohou přispět k vytyčení směru dalších experimentů na rekonstrukci  $2\times 1$ .

# Seznam použité literatury

- [1] ALBAO, M., M. EVANS, J. NOGAMI, D. ZORN, M. GORDON a J. EVANS. Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100). *Physical Review B*. 2005, roč. 72, č. 3, s. -. ISSN 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035426. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035426>
- [2] ALBAO, M., M. EVANS, J. NOGAMI, D. ZORN, M. GORDON a J. EVANS. Reply to "Comment on 'Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100)'". *Physical Review B*. 2006, roč. 74, č. 3, s. -. ISSN 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.037402. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.037402>
- [3] ALBAO, Marvin A., Chia-Hsiu HSU, Darwin B. PUTUNGAN a Feng-Chuan CHUANG. Room-temperature deposition of group III metals on Si(100): A comparative study of nucleation behavior. *Surface Science*. 2010, roč. 604, 3-4, s. 396-403. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/j.susc.2009.11.036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602809007626>
- [4] ARGAMAN, Nathan a Guy MAKOV. Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*. 2000, roč. 68, č. 1, s. 69-. ISSN 00029505. DOI: 10.1119/1.19375. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/AJPIAS/v68/i1/p69/s1>
- [5] BAI, Chunli. *Scanning tunneling microscopy and its application*. 2nd rev. ed. New York: Springer, c2000, s. 68-70. ISBN 9783540657156.
- [6] BARTELS, L., G. MEYER a K.-H. RIEDER. Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip. *Physical Review Letters*. 1997, roč. 79, č. 4, s. 697-700. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.697. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.697>
- [7] BARTH, J. V. Transport of adsorbates at metal surfaces: From thermal migration to hot precursors. *Surface Science Reports*. 2000, roč. 40, 3-5, s. 75. ISSN 01675729.
- [8] BESENBACHER, F., I. CHORKENDORFF, B. S. CLAUSEN, B. HAMMER, A. M. MOLENBROEK, J. K. NØRSKOV a I. STENSGAARD. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. *Science*. 1998, roč. 279, č. 5358, s. 1913-1915. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/science.279.5358.1913. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.279.5358.1913>
- [9] BINNIG, G., H. ROHRER, Ch. GERBER a E. WEIBEL. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*. 1982, roč. 49, č. 1, s. 57-61. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.57. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>
- [10] BORTZ, A.B., M.H. KALOS a J.L. LEBOWITZ. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*.

- 1975, roč. 17, č. 1, s. 10-18. ISSN 00219991. DOI: 10.1016/0021-9991(75)90060-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021999175900601>
- [11] BROCKS, G., P. KELLY a R. CAR. Adsorption of Al on Si(100): A surface polymerization reaction. *Physical Review Letters*. 1993, roč. 70, č. 18, s. 2786-2789. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.2786. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.2786>
- [12] BROMMER, Karl, M. NEEDELS, B. LARSON a J. JOANNOPOULOS. Ab initio theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation. *Physical Review Letters*. 1992, roč. 68, č. 9, s. 1355-1358. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.1355. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.1355>
- [13] CHEN, C. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2008, 423 s. ISBN 978-019-9211-500. Kapitola 1, s. 23-38. Dostupné z: [http://www.columbia.edu/~jcc2161/documents/STM\\_2ed.pdf](http://www.columbia.edu/~jcc2161/documents/STM_2ed.pdf)
- [14] CORMEN, Thomas H. *Introduction to algorithms*. 2nd ed. Cambridge: MIT Press, c2001, s. 221–249. ISBN 9780262032933.
- [15] DONG, Z.-C., T. YAKABE, D. FUJITA, Q.D. JIANG a H. NEJO. STM studies of initial In growth on Si(100)2 × 1: the In ad-dimer chain and its I-V characteristics. *Surface Science*. 1997, roč. 380, č. 1, s. 23-30. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00014-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602897000149>
- [16] DONG, Z.-C, T YAKABE, D FUJITA a H NEJOH. Indium ad-dimer manipulation by an STM tip. *Ultramicroscopy*. 1998, roč. 73, 1-4, s. 169-174. ISSN 03043991. DOI: 10.1016/S0304-3991(97)00151-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304399197001514>
- [17] DONG, Zhen-Chao, Daisuke FUJITA, Taro YAKABE, Hanyi SHENG a Hitoshi NEJOH. Atomic scale Pb chains on Si(100). *Journal of Vacuum Science*. 2000, roč. 18, č. 5, s. 2371-. ISSN 0734211x. DOI: 10.1116/1.1288198. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JVTBD9/v18/i5/p2371/s1>
- [18] DONG, Z.-C., D. FUJITA a H. NEJOH. Adsorption and tunneling of atomic scale lines of indium and lead on Si(100). *Physical Review B*. 2001, roč. 63, č. 11, s. -. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.115402. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.115402>
- [19] DOUDEVSKI, Ivo a Daniel SCHWARTZ. Dynamic scaling of the submonolayer island size distribution during self-assembled monolayer growth. *Physical Review B*. 1999, roč. 60, č. 1, s. 14-17. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.14. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.14>
- [20] DUPAS, Claire, Philippe HOUDY a Marcel LAHMANI. *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*. Online-Ausg. Berlin: Springer, 2007, s. 69-88. ISBN 9783540286165.

- [21] FEENSTRA, R.M., Joseph A. STROSCIO a A.P. FEIN. Tunneling spectroscopy of the Si(111) $2 \times 1$  surface. *Surface Science*. 1987, roč. 181, 1-2, s. 295-306. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(87)90170-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602887901701>
- [22] GLUECKSTEIN, J.C, M.M.R EVANS a J NOGAMI. Growth of Sn on Si(001) at room temperature. *Surface Science*. 1998, roč. 415, 1-2, s. 80-94. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00487-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602898004877>
- [23] HAMERS, R. J., R. M. TROMP a J. E. DEMUTH. Scanning tunneling microscopy of Si(001). *Physical Review B*. 1986, roč. 34, č. 8, s. 5343-5357. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.5343. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5343>
- [24] HAMERS, R.J., R.M. TROMP a J.E. DEMUTH. Electronic and geometric structure of Si(111)-(7  $\times$  7) and Si(001) surfaces. *Surface Science*. 1987, roč. 181, 1-2, s. 346-355. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(87)90176-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602887901762>
- [25] HAMERS, R. J. a U. K. KÖHLER. Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1989, roč. 7, č. 4, 2854-2859. ISSN 0734-2101. DOI: 10.1116/1.576158. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4935414>
- [26] HARRISON, N. M. *An Introduction to Density Functional Theory* [online]. 2003 [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: [http://www.ch.ic.ac.uk/harrison/Teaching/DFT\\_NATO.pdf](http://www.ch.ic.ac.uk/harrison/Teaching/DFT_NATO.pdf)
- [27] HATA, K., T. KIMURA, S. OZAWA a H. SHIGEKAWA. How to fabricate a defect free Si(001) surface. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2000, roč. 18, č. 4. DOI: 10.1116/1.582482. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JVTAD6/v18/i4/p1933/s1>
- [28] HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, roč. 136, 3B, B864-B871. ISSN 0031-899x. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [29] HORTAMANI, Mahboubeh. *Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates*. Berlin, 2006. Dostupné z: [www.fhi-berlin.mpg.de/th/publications/Diss-Hortamani.pdf](http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/publications/Diss-Hortamani.pdf). Disertační práce. Freie Universität Berlin.
- [30] HOSHEN, J. a R. KOPELMAN. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Physical Review B*. 1976, roč. 14, č. 8, s. 3438-3445. ISSN 0556-2805. DOI: 10.1103/PhysRevB.14.3438. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.3438>

- [31] HOSSAIN, M., Y. YAMASHITA, K. MUKAI a J. YOSHINOBU. Model for C defect on Si(100): The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers. *Physical Review B*. 2003, roč. 67, č. 15, s. 153307. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.153307. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.153307>
- [32] HUDSON, John B. *Surface science: An introduction*. New York: John Wiley, 1999, s. 175–216. ISBN 9780471252399.
- [33] INOUE, K., Y. MORIKAWA, K. TERAOKA a M. NAKAYAMA. Order-disorder phase transition on the Si(001) surface: Critical role of dimer defects. *Physical Review B*. 1994, roč. 49, č. 20, s. 14774-14777. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14774. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.14774>
- [34] ITOH, H., J. ITOH, A. SCHMID a T. ICHINOKAWA. Structures of low-coverage phases of Al on the Si(100) surface observed by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 1993, roč. 48, č. 19, s. 14663-14666. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.14663. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.14663>
- [35] JAVORSKÝ, Jakub, Martin SETVÍN, Ivan OŠTÁDAL, Pavel SOBOTÍK a Miroslav KOTRLA. Heterogeneous nucleation and adatom detachment at one-dimensional growth of In on Si(100)-2×1. *Physical Review B*. 2009, roč. 79, č. 16, s. 165424. ISSN 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.165424. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.165424>
- [36] JURÉ, L, L MAGAUD, P MALLET a J-Y VEUILLEN. Co-deposition of In and Sn on the Si(100) 2×1 surface: Growth of a one-dimensional alloy?. *Applied Surface Science*. 2000, 162-163, s. 638-643. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00263-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433200002634>
- [37] KNALL, J., J.-E. SUNDGREN, G.V. HANSSON a J.E. GREENE. Indium overlayers on clean Si(100)2×1: Surface structure, nucleation, and growth. *Surface Science*. 1986, roč. 166, 2-3, s. 512-538. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90694-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602886906941>
- [38] KOCÁN, Pavel, Pavel SOBOTÍK a Ivan OŠTÁDAL. Comment on "Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100)". *Physical Review B*. 2006, roč. 74, č. 3, s. - . ISSN 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.037401. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.037401>
- [39] KOCÁN, P., P. SOBOTÍK, I. OŠTÁDAL, J. JAVORSKÝ a M. SETVÍN. Stability of In rows on Si(100) during STM observation. *Surface Science*. 2007, roč. 601, č. 18, s. 4506-4509. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/j.susc.2007.04.132. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602807004670>

- [40] KOCÁN, Pavel, Leszek JURCZYSHYN, Pavel SOBOTÍK a Ivan OŠŤÁDAL. Defects on the Si(100)-(2×1) surface: Anchoring sites of the surface polymerization reaction of In atoms. *Physical Review B*. 2008, roč. 77, č. 11, s. 113301-113304. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.113301. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.113301>
- [41] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*. 1965, roč. 140, 4A, A1133-A1138. ISSN 0031-899x. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [42] KUČERA, M. *Studium růstu 1-D struktur obsahujících atomy kovů III a IV skupiny pomocí STM*. Praha, 2011. Diplomová práce. Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova.
- [43] KÜRPICK, Ulrike, Abdelkader KARA a Talat. RAHMAN. Role of Lattice Vibrations in Adatom Diffusion. *Physical Review Letters*. 1997, roč. 78, č. 6, s. 1086-1089. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1086. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1086>
- [44] LIKHAREV, K.K. Single-electron devices and their applications. *Proceedings of the IEEE*. 1999, roč. 87, č. 4, s. 606-632. ISSN 00189219. DOI: 10.1109/5.752518. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=752518>
- [45] MATSUMOTO, Makoto a Takuji NISHIMURA. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*. 1998, roč. 8, č. 1, s. 3-30. ISSN 10493301. DOI: 10.1145/272991.272995. Dostupné z: <http://portal.acm.org/citation.cfm?doid=272991.272995>
- [46] MILMAN, V., S.J. PENNYCOOK a D.E. JESSON. Ab initio total energy study of adsorption and diffusion on the Si(100) surface. *Thin Solid Films*. 1996, roč. 272, č. 2, s. 375-385. ISSN 00406090. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06960-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609095069607>
- [47] MOORE, Gordon E. Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Newsletter*. 2006, roč. 20, č. 3, s. 33-35. ISSN 1098-4232. DOI: 10.1109/N-SSC.2006.4785860. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4785860>
- [48] NOGAMI, J., Sang-il PARK a C. F. QUATE. Behavior of Ga on Si(100) as studied by scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*. 1988, roč. 53, č. 21, s. 2086-. ISSN 00036951. DOI: 10.1063/1.100289. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/APPLAB/v53/i21/p2086/s1>
- [49] NOGAMI, J., A. BASKI a C. QUATE. Aluminum on the Si(100) surface: Growth of the first monolayer. *Physical Review B*. 1991, roč. 44, č. 3, s. 1415-1418. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.1415. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.1415>



- [50] OHMI, T., K. MATSUMOTO, K. NAKAMURA, K. MAKIHARA, J. TAKANO a K. YAMAMOTO. Influence of silicon wafer surface orientation on very thin oxide quality. *Applied Physics Letters*. 1993, roč. 62, č. 4, s. 405-. ISSN 00036951. DOI: 10.1063/1.108944. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/APPLAB/v62/i4/p405/s1>
- [51] OKANO, Shinya a Atsushi OSHIYAMA. A new alternative model of type-C defects on Si(100) surfaces. *Surface Science*. 2004, č. 2-3, s. 272-279. DOI: 10.1016/j.susc.2004.02.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602804001724>
- [52] O'MARA, William C, Robert B HERRING a Lee P HUNT. *Handbook of semiconductor silicon technology*. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, c1990, s. 349-352. ISBN 0-8155-1237-6.
- [53] RAMSTAD, A., G. BROCKS a P. KELLY. Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction. *Physical Review B*. 1995, roč. 51, č. 20, s. 14504-14523. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14504. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.14504>
- [54] ROZBOŘIL, Filip. *Studium pohyblivosti atomů kovů na povrchu Si(100)2×1 pomocí STM*. Praha, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [55] SANDERS, David E. a Andrew E. DEPRISTO. A non-unique relationship between potential energy surface barrier and dynamical diffusion barrier: fcc (111) metal surface. *Surface Science*. 1992, roč. 264, 1-2, L169-L176. ISSN 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90149-Z. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003960289290149Z>
- [56] SETVÍN, M. *Interaction of group III and IV metals with Si(100) surface in temperature range from 20 to 800 K*. Praha, 2011. Disertační práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [57] SETVÍN, Martin, Jakub JAVORSKÝ, Zsolt MAJZIK, Pavel SOBOTÍK, Pavel KOCÁN a Ivan OŠŤÁDAL. Competition between thermally activated and tip-induced hopping of indium atoms on Si(100). *Physical Review B*. 2012, roč. 85, č. 8, s. 081403. ISSN 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.081403. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.081403>
- [58] SHOLL, David S. a Janice A. STECKEL. *Density functional theory: A practical introduction*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009, s. 131-161. ISBN 0470373172.
- [59] SOBOTÍK, Pavel a Ivan OŠŤÁDAL. Transformations of C-type defects on Si(100)-2×1 surface at room temperature – STM/STS study. *Surface Science*. 2008, č. 17, s. 2835-2839. DOI: 10.1016/j.susc.2008.07.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602808004615>
- [60] SWEETMAN, Adam, Sam JARVIS, Rosanna DANZA a Philip MORIARTY. Effect of the tip state during qPlus noncontact atomic force microscopy of Si(100) at 5 K: Probing the probe. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012,

roč. 3, č. 1, s. 25-32. ISSN 2190-4286. DOI: 10.3762/bjnano.3.3. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/3/1/3>

- [61] TERSOFF, J. a D. R. HAMANN. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*. 1985, roč. 31, č. 2, s. 805-813. ISSN 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.805. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>
- [62] TOMATSU, Kota, Kan NAKATSUJI, Masamichi YAMADA, Fumio KOMORI, Yong XU a Wenhui DUAN. Local Vibrational Excitation through Extended Electronic States at a Germanium Surface. *Physical Review Letters*. 2009, roč. 103, č. 26, s. -. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.266102. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.266102>
- [63] TROMP, R., R. HAMERS a J. DEMUTH. Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*. 1985, roč. 55, č. 12, s. 1303-1306. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.1303. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.1303>
- [64] UDA, T, H SHIGEKAWA, Y SUGAWARA, S MIZUNO, H TOCHIHARA, Y YAMASHITA, J YOSHINOBU, K NAKATSUJI, H KAWAI a F KOMORI. Ground state of the Si(001) surface revisited—is seeing believing?. *Progress in Surface Science*. 2004, roč. 76, 6-8, s. 147-162. ISSN 00796816. DOI: 10.1016/j.progsurf.2004.05.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079681604000346>
- [65] VENABLES, John. *Introduction to surface and thin film processes*. New York: Cambridge University Press, 2000, s. 144–181. ISBN 9780521785006.
- [66] VOTER, Arthur F. Introduction to the Kinetic Monte Carlo method. SICK-AFUS, Kurt E., Eugene A. KOTOMIN a Blas P. UBERUAGA. *Radiation effects in solids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, s. 1-23. ISBN 978-1-4020-5295-8.
- [67] WEINELT, M., M. KUTSCHERA, R. SCHMIDT, C. ORTH, T. FAUSTER a M. ROHLFING. Electronic structure and electron dynamics at Si(100). *Applied Physics A*. 2005, roč. 80, č. 5, s. 995-1003. ISSN 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-004-3127-7. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00339-004-3127-7>
- [68] YU, L.W., K.J. CHEN, J. XU, X.F. HUANG a W. LI. Single-electron logic based on capacitively coupled double quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2006, roč. 35, č. 1, s. 188-193. ISSN 13869477. DOI: 10.1016/j.physe.2006.07.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138694770600453X>
- [69] ZHANG, Z. Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science*. 1997, roč. 276, č. 5311, s. 377-383. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/science.276.5311.377. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.276.5311.377>

# Seznam tabulek

5.1	Hodnoty difúzních bariér pro hliník na Si(100) určené pomocí DFT	24
5.2	Difúzní bariéry získané pomocí KMC pro růst india a gallia na povrchu Si(100)	26
6.1	Seznam fyzikálních vstupních parametrů KMC simulace	33
6.2	Hodnoty volných parametrů, pro které byla nalezena nejlepší shoda simulace s experimentem	40

# Seznam obrázků

1.1	Schéma skenovacího tunelového mikroskopu . . . . .	7
1.2	Piezoelektrické trubkové měniče . . . . .	7
1.3	Wolframový hrot získaný elektrochemickým leptáním . . . . .	8
1.4	Povrch Si(111)-(7×7) zobrazený pomocí STM při čtyřech různých napětích na hrotu . . . . .	8
1.5	Interpretace STM snímků: vliv hustoty stavů a creep piezokeramik	9
1.6	Sekvence snímků zachycující sestavení dvou čínských znaků z Ag atomů na povrchu Ag(111) pomocí STM . . . . .	10
2.1	Model elementární buňky krystalu křemíku . . . . .	11
2.2	Povrch Si(100) bez rekonstrukce a s rekonstrukcí 2×1 . . . . .	12
2.3	Boční pohled na dimerové řádky, buckling . . . . .	12
2.4	Povrch Si(100) s rekonstrukcemi c(4×2) a p(2×2) . . . . .	13
2.5	Defekty A, B a C zobrazené pomocí STM . . . . .	13
2.6	STM snímek C-defektu a jeho strukturní model . . . . .	14
3.1	Adsorpční pozice na povrchu (100) kubické plošně centrované mřížky	15
3.2	Příklad povrchového potenciálu pro jednorozměrný případ . . . . .	16
3.3	Tři rovnovážné módy růstu tenké vrstvy . . . . .	17
4.1	Adsorpční pozice pro kovy III. a IV. skupiny na povrchu Si(100)-c(4×2) . . . . .	19
4.2	Řetězce, které na rekonstruovaném povrchu Si(100) vytvářejí kovy III. a IV. skupiny . . . . .	20
4.3	Napojení hliníkových řetězců – „koleno“ – STM snímek a strukturní model . . . . .	21
5.1	Ilustrace povrchového potenciálu na povrchu (100) kubické plošně centrované mřížky . . . . .	23
5.2	Mapa povrchového potenciálu pro atom hliníku adsorbovaný na povrchu Si(100)-c(4×2) . . . . .	24
6.1	STM snímek 40×40 nm <sup>2</sup> povrchu Si(100)-2×1 s deponovaným hliníkem . . . . .	30
6.2	Histogram rozdělení velikosti ostrůvků podle počtu atomů . . . . .	31
6.3	Ukázka modelu povrchu Si(100) použitého pro KMC simulaci . . . . .	32
6.4	Ilustrace problému nízké bariéry . . . . .	35
6.5	Mapy udávající rozdíl mezi experimentem a simulací v závislosti na hodnotách vazebných energií $E_{sd}$ a $E_{diag}$ . . . . .	37
6.6	Mapa znázorňující rozdíl škálované ostrůvkové distribuční funkce vrstvy získané simulací a vrstvy pozorované při experimentu . . . . .	38
6.7	Mapy udávající rozdíl mezi experimentem a simulací v závislosti na hodnotách difúzních bariér $E_{\perp}$ a $E_{\parallel}$ . . . . .	39
6.8	Příklad výstupu KMC simulace pro různé hodnoty difúzních bariér	41
6.9	Srovnání škálované ostrůvkové distribuční funkce vrstvy získané simulací a vrstvy pozorované při experimentu . . . . .	42

7.1	Vakuové schéma připravované UHV aparatury . . . . .	43
7.2	Interiér aparatury před úpravami chladicího systému . . . . .	44
7.3	Průběh teploty na vzorku a na kryostatu s kapalným dusíkem před úpravami chladicího systému . . . . .	45
7.4	Průběh teploty na různých částech chladicího systému po nainstalování radiačního štítu . . . . .	46
7.5	Časový vývoj teploty při testu izolace mezi chlazenými částmi a zbytkem systému . . . . .	47
7.6	Průběh teploty při testu přitlačného mechanismu . . . . .	48
7.7	Interiér aparatury po úpravách chladicího systému . . . . .	49
7.8	Fotografie držáků křemíkového vzorku a STM hrotu . . . . .	50
8.1	STM snímky ochlazeného povrchu Si(100) . . . . .	52
8.2	Rušení na STM snímcích přenášené z termočládku na vzorek . . . . .	53

# Seznam zkratek

AFM	Atomic force microscope (mikroskop atomárních sil)
BKL	Bortz-Kalos-Lebowitzův (algoritmus)
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor (doplňující se kov-oxid-polovodič)
DFT	Density functional theory (teorie hustotního funkcionálu)
KMC	Kinetic Monte Carlo
LEED	Low-energy electron diffraction (difrakce nízkoenergetických elektronů)
MD	Molecular dynamics (molekulární dynamika)
ML	Monolayer (monovrstva)
PES	Potential energy surface (povrch potenciální energie)
STM	Scanning tunneling microscope (skenovací tunelový mikroskop)
STS	Scanning tunneling spectroscopy (skenovací tunelová spektroskopie)
UHV	Ultra-high vacuum (ultravysoké vakuum)
VT STM	Variable temperature scanning tunneling microscope (skenovací tunelový mikroskop s proměnnou teplotou)